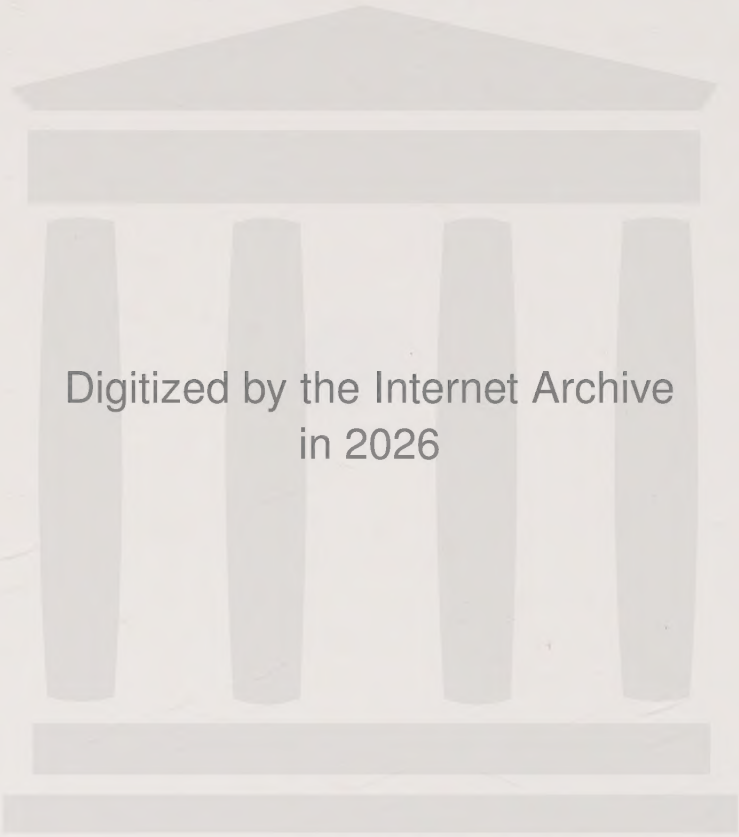
PHOTOPHYSIK UND PHOTOCHEMIE ADSORBIERTER MOLEKÜLE AM BEISPIEL PHENYLSUBSTITUIERTER ETHENE UND POLYENE AUF METALLOXIDOBERFLÄCHEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gert Krabichler
aus Büderich / Kreis Grevenbroich

1986


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0090

PHOTOPHYSIK UND PHOTOCHEMIE ADSORBIERTER MOLEKÜLE AM BEISPIEL PHENYLSUBSTITUIERTER ETHENE UND POLYENE AUF METALLOXIDOBERFLÄCHEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gert Krabichler
aus Büderich / Kreis Grevenbroich

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	31. Januar 1986
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Oelkrug
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Gauglitz

Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug

danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stets förderndes Interesse und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Mein ganz besonderer Dank gilt den Kollegen und Freunden im Arbeitskreis, vor allem den Herren R. Füllemann, W. Honnen, R. Mauser, K. Rempfer und S. Uhl, für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, für die gute Zusammenarbeit und für die vielen gemeinsamen wissenschaftlichen und unterhaltsamen Unternehmungen.

Den Herren Prof. Dr. F. Wilkinson und Dr. C.J. Willsher danke ich für die freundliche Unterstützung bei den an der Universität Loughborough durchgeführten Messungen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Allgemeine Grundlagen	3
1.	Die Lage der Elektronenzustände der Diphenylpolyene	3
1.1.	Die Singulettzustände linearer Polyene	3
1.2.	Die Singulettzustände der all-trans Diphenylpolyene	5
2.	Trans-cis Isomerisierung am Modell des trans-Stilben	6
3.	Die Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten in diffus streuenden Medien	9
3.1.	Lichtausbreitung in diffus streuenden Medien	10
3.2.	Die photochemische Reaktion in diffus streuenden Medien	11
4.	Physisorption und Chemisorption	14
III.	Experimente und Auswertung	15
1.	Lumineszenzanregungs- und Emissionsspektren	15
2.	Lumineszenzabklingkurven	16
3.	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren	16
4.	Reflexionsspektren stark fluoreszierender Proben	17
5.	Photochemische Reaktionskurven in Emission und Reflexion	20
6.	Transienten-Absorptionsspektroskopie	20

7. Probenherstellung aus Gasphase (HV) und Lösung 22
7.1. Chemikalien (Adsorbentien und Adsorptive) 22
7.2. Adsorption aus der Gasphase (HV) 22
7.3. Adsorption aus Lösung 23
8. Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven 25
9. Die Güte der Anpassung 30

IV. Photophysikalische Eigenschaften von Diphenylpolyenen im physisorbierten Zustand 33
1. Lage der Spektren mit zunehmender Länge der Polyenkette 33
2. 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien 33
2.1. Die Lage der Elektronenübergänge 36
2.2. Das Fluoreszenzabklingverhalten 38
3. trans-Stilben (1,2-Diphenylethen) 40
3.1. Die Lage der Elektronenübergänge 40
3.2. Das Fluoreszenzabklingverhalten und Fluoreszenzlöschung 40

V. Photochemische Eigenschaften von Diphenylpolyenen im adsorbierten Zustand 44
1. Photochemie von Stilben im Adsorbatkomplex 44
1.1. Reaktionsspektren 44
1.2. Kinetische Analyse der Reaktion 48
1.3. Desaktivierung von Stilben im Adsorbatkomplex 51
1.4. Analyse der Photoprodukte 53
2. Photochemie von DPH im Adsorbatkomplex 61
2.1. Reaktionsspektren 61
2.2. Kinetik und Quantenausbeute der Photoreaktion 63

VI. Adsorption von Stilben auf höher aktiviertes Al_2O_3 64
1. Spektren 64
2. Abklingzeiten 65
3. Photochemisches Verhalten des CT-Komplexes 66

VII. Transienten-Absorptionsmessungen bei adsorbierten Diphenylpolyenen 67
1. Transienten-Absorption von DPH 67
2. Transienten-Absorption von t-St und DPB 70
3. Interpretation der Transienten-Absorption im ms-Bereich 71

VIII. Photophysikalisches und photochemisches Verhalten von Tri- und Tetraphenylethen adsorbiert auf Al_2O_3 73
1. Spektren und Abklingzeiten 73
2. Photochemisches Verhalten 75

IX. Adsorption von Stilben und DPH auf ThO_2 80
1. t-Stilben auf ThO_2 80
2. DPH auf ThO_2 82

X. Zusammenfassung 83

XI. Literaturverzeichnis 84

I. Einleitung

Die Untersuchung photophysikalischer und photochemischer Prozesse auf Oberflächen und in diffus streuenden Medien hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Anwendungsbeispiele gibt es im Bereich der Biologie (Photosynthese, Sehvorgang, Sonden in biologischen Systemen), der Chemie (Umsetzung von Solarenergie, photokatalytische Wasserspaltung) bis in den Bereich technischer Anwendungen (Qualitätskontrolle). Die meisten Untersuchungen beschränken sich auf qualitative Beschreibungen der photophysikalischen oder photochemischen Prozesse. Um genauere Vorhersagen über mögliche Reaktionsabläufe, über Entstehung von vielleicht instabilen Zwischenprodukten oder Ausbeute der Energieumsetzung machen zu können, ist es notwendig, photophysikalische und photochemische Reaktionen an Oberflächen oder in diffus streuenden Pulvern mit Modellreaktionen zu testen und quantitativ auszuwerten.

Ein Reaktionstyp, der in Lösung häufig untersucht worden ist und daher als Modellreaktion auf Oberflächen dienen kann, ist die Isomerisierungsreaktion um eine zentrale Doppelbindung. Diese Reaktion, die auch in der Natur beim Sehvorgang eine wichtige Rolle spielt, ist in Lösung, in der Gasphase und im kollisionsfreien Düsenstrahl intensiv am Beispiel des trans-Stilbens und anderer Diphenylpolyene untersucht worden. Darüberhinaus zeigt die Molekülgruppe der Diphenylpolyene interessante photophysikalische Eigenschaften auf Grund der Lage ihrer angeregten Elektronenzustände, die empfindlich auf die Polarität oder Polarisierbarkeit ihrer Umgebung reagieren.

Adsorbiert man phenylsubstituierte Ethene und Polyene auf diffus streuende Metalloxidoberflächen, so geben die Adsorbate auf Grund ihrer photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften die Möglichkeit, Einblicke in die Wechselwirkungen mit dem Oxid und die daraus hervorgerufenen Verände-

rungen der Moleküleigenschaften zu bekommen.
Um bimolekulare Reaktionen der Adsorptive weitgehendst ausschließen zu können, ist es notwendig, bei möglichst geringen Bedeckungsgraden der Oberfläche (< 1% einer monomolekularen Lage) zu arbeiten. Als empfindliche Methode zur Untersuchung geringer Konzentrationen ist vor allem die Fluoreszenzspektroskopie geeignet. Darüberhinaus hat diese Methode den Vorteil, daß zeitaufgelöste Messungen im Nanosekundenbereich durchgeführt werden können. So ist es möglich, Moleküle mit ähnlichen energetischen Übergängen auf Grund ihres Abklingverhaltens zu unterscheiden.
Zur quantitativen Analyse einzelner photochemischer und photophysikalischer Prozesse müssen zusätzlich Absorptionsmessungen in diffuser Reflexion durchgeführt werden. Mit Hilfe der Transientenspektroskopie ist es ebenfalls möglich, kurzzeitig entstehende Substanzen absorptionsspektroskopisch zu verfolgen.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, durch Kombination der genannten Spektroskopiearten Adsorbatkomplexe von phenylsubstituierten Ethenen und Polyenen auf Metalloxidoberflächen, vor allem aber auf Al_2O_3, zu untersuchen. Dabei soll das Desaktivierungsverhalten elektronisch angeregter Zustände dieser Moleküle mit den photophysikalischen und photochemischen Parametern beschrieben werden. Zum Auffinden möglicher Reaktionswege werden die Spektren und Fluoreszenzabklingzeiten von entstandenen Produkten diskutiert.

II. Allgemeine Grundlagen

1. Die Lage der Elektronenzustände der Diphenylpolyene

Zum Verständnis der Elektronenzustände der Diphenylpolyene ist wichtig, zuerst das Grundgerüst dieser Moleküle, die Polyenkette, zu betrachten, da sowohl der elektronische Grund- sowie viele elektronische Anregungszustände starken polyenischen Charakter zeigen.

1.1. Die Singulettzustände linearer Polyene

Der Elektronengrundzustand der Polyene ist vom Typ ^1A_g. Das Absorptionsverhalten der symmetrieerlaubten Übergänge $1\,^1A_g \rightarrow 1\,^1B_u$ mit hoher Oszillatorenstärke ist in Lösung (1), in der Gasphase (2) und im Düsenstrahl (3,4) untersucht worden. Die Übergangsenergien $1\,^1A_g \rightarrow 1\,^1B_u$ für die Messungen in Lösung und im kollisionsfreien Düsenstrahl sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1 Übergangsenergien $1\,^1A_g \rightarrow 1\,^1B_u$ der Polyene (1,3,4)

	Lösung		Düsenstrahl	
	n-Hexan	Methylpentan		
	295K	77K		
Butadien	44460	43900	46260	cm^{-1}
Hexatrien	37650	36850	39786	cm^{-1}
Octatetraen	33140	32280	35553	cm^{-1}
Decapentaen		29030		cm^{-1}
Dodecahexaen	27536			cm^{-1}

Der niedrigste angeregte Singulettzustand der Polyene mit vier, fünf oder mehr Doppelbindungen ist ein ^1A_g-Zustand (1). Dies zeigt sich an der relativ großen Energielücke zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum, wie es z.B. von Gavin et al. (2) für Octatetraen gezeigt wurde ($S_0 \rightarrow S_1$ (0-0) bei 33110cm^{-1}, $S_1 \rightarrow S_0$ (0-0) bei 28600cm^{-1}). Darüberhinaus wurde in der gleichen Arbeit für eine konzentrierte Lösung von Octatetraen in n-Hexan bei 77 K eine schwache Absorption bei 28800cm^{-1} nachgewiesen, die den Übergang $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ zugeschrieben wird. Die Lage des 2^1A_g-Zustandes von Butadien und Hexatrien ist nicht experimentell nachgewiesen. Theoretische Berechnungen über die Lage dieses Zustandes und die Energielücke zwischen den 2^1A_g- und 1^1B_u-Zuständen ergeben widersprüchliche Ergebnisse (3).

Die Fluoreszenzquantenausbeute der längeren Polyene (4) nimmt mit abnehmender Kettenlänge bis zum Octatetraen zu (Φ_F = 0.6, (2)), während die Emission von Butadien und Hexatrien sehr klein ist (max. $5 \cdot 10^{-5}$ bei 77K für Hexatrien), was wiederum die Sonderstellung von Butadien und Hexatrien zeigt. Als mögliche Erklärung dafür wird eine starke Löschung auf Grund der Mischung des 1^1B_u mit dem 2^1A_g Zustand dieser Moleküle angenommen. Die Kopplung dieser Zustände wird auch als mögliche Erklärung für die zunehmende Verbreiterung der Absorptionsspektren im kollisionsfreien Düsenstrahl für Butadien und Hexatrien im Vergleich zum Octatetraen diskutiert (3).

Eine theoretische Untersuchung der Molekülorbitale vom Ethen bis zum Decapentaen (5) zeigt, daß mit zunehmender Kettenlänge vor allem die inneren Doppelbindungen an Doppelbindungscharakter verlieren (Bindungsverlängerung), während die benachbarten Einfachbindungen zunehmenden Doppelbindungscharakter (Bindungsverkürzung) enthalten.

1.2. Die Singulettzustände der all-trans Diphenylpolyene

Unter der Annahme einer planaren Molekülgeometrie ist der elektronische Grundzustand der Diphenylpolyene wie bei den Polyenen ein ^1A_g-Zustand. Die Lage der niedrigsten angeregten Elektronenzustände ist ebenfalls, jedoch mit Ausnahme des 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (DPB), aufgeklärt (6,7). Sowohl experimentelle Untersuchungen wie semiempirische Rechnungen führen im Falle des DPB nicht zu einheitlichen Ergebnissen (7,8). Es wird vermutet (9), daß der niedrigste elektronisch angeregte Zustand des DPB ein ^1A_g-Zustand ist, wenn sich das Molekül in der Konfiguration des Grundzustandes befindet, daß aber eine geometrische Relaxation einen vibronisch relaxierten Zustand mit B_u-Charakter zur Folge haben kann.
Im Falle der längerkettigen Diphenylpolyene (1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (DPH) und 1,8-Diphenyl-1,3,5,7-octatetraen (DPO)) ist der niedrigste angeregte Zustand ein polyenischer ^1A_g Zustand (9). Der symmetrieerlaubte Absorptionsübergang erfolgt daher immer in den S_2 (1^1B_u) Zustand dieser Moleküle, die Absorption in den S_1 (2^1A_g) erfolgt nur mit sehr geringer Intensität. Nach der Anregung in den S_2 erfolgt die jeweils strahlunglose Internal Conversion in den S_1 Zustand. Durch das Symmetrieverbot des $S_1 \rightarrow S_0$ Überganges wird die Fluoreszenzlebensdauer erheblich verlängert. Der Übergang $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ ist symmetrieerlaubt für Zwei-Photonen Anregung. Für DPH liegt dieser Übergang bei 25700cm^{-1} (10).

Der niedrigste angeregte Elektronenzustand von trans-Stilben (t-St) ist ein ^1B_u-Zustand, die Absorption in bzw. die Emission aus diesem Zustand sind jeweils symmetrieerlaubt. Der 2^1A_g-Zustand liegt bei t-St oberhalb des 1^1B_u-Niveaus (11,12). Da die Lage der Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Rotation um die zentrale Doppelbindung bei t-St eine entscheidende Rolle bei der trans-cis Isomerisierung spielt (13), soll im folgenden Kap. II.2. dieser Zusammenhang näher erläutert werden.

2. Trans-cis Isomerisierung am Modell des trans-Stilben

Der Mechanismus der trans-cis Isomerisierung ist am Beispiel des t-St mit großem Interesse untersucht worden. Ursprünglich wurde angenommen, daß das Molekül im angeregten Zustand frei um die zentrale Doppelbindung rotieren kann. Dies wurde schon bald widerlegt (14). Förster nahm einen Mechanismus an, bei dem die Isomerisierung über den niedrigsten Triplettzustandjedes Isomers abläuft (15), was durch die Tatsache bestärkt wurde, daß der S_1 (^1B_u) Zustand eine zu hohe Barriere für eine Isomerisierungsreaktion zu haben schien (16). Saltiel konnte dies durch Löschen des T_1 mit Azulen ohne Beeinflußung der photochemischen Reaktion falsifizieren und forderte einen Singulett-Mechanismus (17).

Orlandi und Siebrand (OS) entwickelten auf Grund theoretischer Überlegungen ein Modell (13), bei dem die Lage der Energieniveaus der ersten beiden Anregungszustände (S_1 und S_2) in Abhängigkeit vom Rotationswinkel Φ um die zentrale

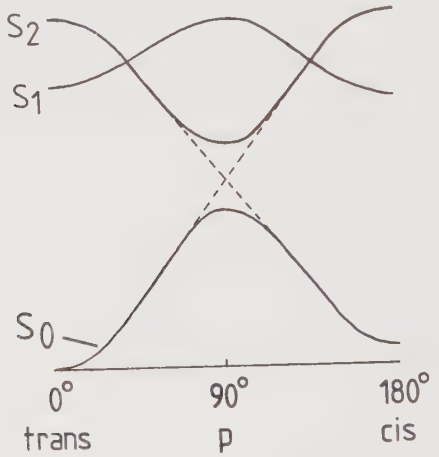


Abb. 1 Energieverlauf der Elektronenzustände von Stilben in Abhängigkeit vom Torsionswinkel um die Doppelbindung (nach Orlandi und Siebrand)

Doppelbindung für den Reaktionsverlauf verantwortlich ist. Abb. 1 zeigt das OS-Modell. Die Anregung erfolgt in den S_1-Zustand (^1B_u), dessen Energie mit zunehmendem Rotationswinkel bis 90° stark ansteigt (16). Der S_2-Zustand hat ein Minimum bei einem 90° Torsionswinkel, das erheblich niedriger liegt als der S_1. Dieser Zustand bei $\Phi = 90°$ ist der sogenannte "Phantom-Zustand" $^1p^*$ (p = perpendicular), wie er von Saltiel et. al. gefordert wurde (18). Nach dem OS-Modell verläuft die Photoisomerisierung über einen diabatischen Übergang zwischen den beiden Potentialflächen, gefolgt von einer schnellen Internal Conversion in den S_0 Zustand in der Nähe von $\Phi = 90°$.

Das OS-Modell ist in guter Übereinstimmung mit einer Vielzahl experimenteller Befunde. Auf Grund der Schnelligkeit, mit der die Isomerisierung abläuft, wurden zur Untersuchung der einzelnen Schritte der Desaktivierung des S_1 von t-St mit Picosekunden-Laser-Apparaturen in mehreren Forschungslaboratorien Experimente durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

Die Aktivierungsbarriere für die trans-cis Isomerisierung beträgt in Lösung (Methylcyclohexan-Isohexan (MCH-IH), Metylcyclohexan-Isopentan, Methylpentan) zwischen 7 und 14 kJ/Mol (16,19,20,23). Im kollisionsfreien Düsenstrahl liegen die Werte bei 700 - 1400cm^{-1} Überschußenergie über dem vibronischen Grundzustand des S_1 (24-29). Dies entspricht einer Aktivierungsbarriere von 8 - 16 kJ/Mol. Die maximale Umsetzungsrate nach Arrhenius beträgt in Lösung ca. $5 \cdot 10^{12}$ s^{-1} (20,21) und im Düsenstrahl ca. 10^{11} s^{-1} (28).

Die radiative Abklingkonstante der angeregten t-St Moleküle im Temperaturbereich von 80 - 300K und das Verhältnis von Fluoreszenzlebensdauer zu Fluoreszenzquantenausbeute ist konstant (21).
Die Fluoreszenzquantenausbeute in Lösung bei RT beträgt 0.05 - 0.08 (19,21,23).
Die photochemische Quantenausbeute für die Isomerisierungs-

reaktion ergibt sich bei RT in MCH-IH zu 0.5, in Benzol zu 0.55 (19,21,23,30).
Die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer beträgt in Lösung 1.6 ± 0.1 ns (20,21,24), während im kollisionsfreien Düsenstrahl ein Wert von 2.5 - 2.7 ns gemessen wurde (24,27).

Die mittleren Zeiten für die einzelnen Schritte nach der Anregung von t-St in den S_1 sind zeitabhängig untersucht worden. So findet die Schwingungsrelaxation und Lösungsmittelreorganisation innerhalb der ersten 25ps nach der Anregung statt (31,32). Die Überwindung der Aktivierungsbarriere $S_1 \rightarrow {}^1p^*$ ist der zeitbestimmende Schritt mit ca. 68ps, die Rückkehr in den Grundzustand ${}^1p^* \rightarrow S_0$ ist kleiner als 20ps (32).

Diese Ergebnisse sind alle in guter Übereinstimmung mit dem OS-Modell. Dennoch scheint ein erweitertes Modell, wie es von Hohlneicher und Dick (HD) vorgeschlagen wurde (33), sinnvoll, da der 2^1A_g-Zustand theoretischen Überlegungen zufolge den gleichen Verlauf wie der 1^1B_u hat und damit keine Überkreuzung mit dem S_1 stattfinden kann (16,34,35). Es konnte mit Zwei-Photonenanregung (33) und Transientenabsorptionsmessungen (30,36) gezeigt werden, daß ein höherer ${}^1A_g$-Zustand für den ${}^1p^*$-Zustand verantwortlich ist. Das HD-Modell berücksichtigt daher noch zusätzlich den Verlauf der höheren angeregten Singulettzustände, was aber auf den Mechanismus der Isomerisierung keine weiteren Auswirkungen hat.

3. Die Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten in diffus streuenden Medien

Die Bestimmung von photochemischen Quantenausbeuten wird zur Untersuchung der Stabilität von lichtabsorbierenden Substanzen (36,37,38), sowie zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen (39,40) eingesetzt. In Lösung werden dabei vor allem absorptions- (40) und fluoreszenzspektroskopische Methoden eingesetzt (41,42).
Für eine einfache Reaktion A → B in verdünnter, gerührter Lösung sind die Geschwindigkeitsgleichungen leicht zu integrieren (43). Bei fluoreszierenden Stoffen erfolgt dann die Abnahme der Fluoreszenzintensität nach einem Exponentialgesetz mit folgender Näherung (44):

$$\Phi_{PC} = -m / (\text{const.} \cdot I_0 \cdot \varepsilon_A) \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Dabei ist m die Steigung in einem log I_F - Zeit - Diagramm, I_o die Bestrahlungsintensität, ε_A der Extinktionskoeffizient des Edukts bei der Bestrahlungswellenlänge und I_F die gemessene Fluoreszenzintensität.
Liegen kompliziertere Reaktionsmechanismen vor, so ist die Lösung der Geschwindigkeitsgleichungen oft nur numerisch möglich, oder es werden Näherungen für spezielle experimentelle Randbedingungen gemacht (43).
Auf einer diffus streuenden Oberfläche lassen sich zur Analyse einer photochemischen Reaktion ebenfalls Fluoreszenz- und Absorptions- (Reflexions-) Spektroskopie einsetzen. Es ist jedoch nicht möglich, die photochemischen Quantenausbeuten mit den Verfahren, wie sie für Messungen in Lösung entwickelt wurden, zu berechnen. Der Grund für diese Schwierigkeiten soll im folgenden erläutert werden.

3.1. Lichtausbreitung in diffus streuenden Medien

Ein System von Al_2O_3 oder SiO_2 besteht bei einer geringen Bedeckung adsorbierter Moleküle ($< 10^{-3}$ einer Monolage) aus kleinen gering absorbierenden und lichtstreuenden Partikeln, die homogen und zufällig verteilt sind. Dabei sind K der Absorptions- und S der Streukoeffizient des Systems. K enthält dabei die Untergrundabsorption K_u (Al_2O_3, SiO_2, Verunreinigungen) und die Absorption der Moleküle K_m selbst.

Um die Absorption berechnen zu können, ist die eindimensionale Strahlungstransportgleichung zu lösen:

$$di(x) = -(K+S)\cdot i(x)\cdot dx + S\cdot j(x)\cdot dx \qquad \text{(Gl. 2)}$$

$$dj(x) = (K+S)\cdot j(x)\cdot dx - S\cdot i(x)\cdot dx \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Dabei sind (siehe Abb. 2):

x: Ortskoordinate innerhalb der Probe
i(x): Lichtstrom in Einfallsrichtung am Ort x
j(x): Lichtstrom in Ausfallsrichtung am Ort x

Das Reflexionsvermögen R für eine "unendlich" dicke Probe (das Reflexionsvermögen hängt nicht mehr von der Probendicke ab) ist dann als Lösung von Gl.2 und Gl.3 in der Kubelka-Munk-Funktion gegeben (45):

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}\ ; \qquad K = K_m + K_u \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Diese Lösung gilt nur bei diffuser Einstrahlung und Abnahme des Meßlichtes. Der Fehler bei gerichteter Einstrahlung ist jedoch meist zu vernachlässigen (46-48).
Der eingestrahlte Lichtstrom I_0 fällt innerhalb des optisch dicken und streuenden Mediums exponentiell nach innen ab (49):

$$i(x) = I_o \cdot \exp(-bSx) \qquad \text{(Gl. 5)}$$

$$j(x) = R \cdot I_o \cdot \exp(-bSx) \qquad \text{(Gl. 6)}$$

$$b = (\frac{1}{R} - R)/2 = (K^2 + 2 \cdot K \cdot S)^{1/2} / S \qquad \text{(Gl. 7)}$$

Der Fluß des Lichtstroms ist in Abb. 2 gezeigt (50).

Im Fall der Erzeugung eines Transienten mit Hilfe eines kurzen Lichtpules (50) fällt bei niedrigen Lichtstromdichten die Konzentration des Transienten C_{Tr} nach Gl. 5 und Gl. 6 exponentiell mit der Koordinate x ab, da sich der Gesamtlichtstrom am Ort x zu

$$i_{ges}(x) = i(x) + j(x) = (1+R) \cdot I_o \cdot \exp(-bSx) \qquad \text{(Gl. 8)}$$

ergibt und die Transientenkonzentration proportional zur Strahlungsdichte ist.

$$C_{Tr}(x) \sim i_{ges}(x)$$

3.2. Die photochemische Reaktion in diffus streuenden Medien

Während für die Auswertung der Transientenabsorption die Isotropie der optischen Eigenschaften der Probe Voraussetzung war (50), die durch die Transientenerzeugung nur kurzfristig gestört wurde, handelt es sich bei photochemischen Reaktionen um Abläufe, die eine bleibende inhomogene Stoffverteilung zur Folge haben. Eine mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik ist nur durch ein differentielles numerisches Verfahren möglich (46,47).
Im folgenden soll nur eine einfache Reaktion A → B betrachtet werden, bei der nur A absorbiert.
Die Geschwindigkeit v_{PC} der photochemischen Reaktion, deren Verlauf durch Fluoreszenzintensität oder Absorption der

Probe bestimmt werden soll, hängt von zwei Parametern ab:

a) von der Bestrahlungsintensität am Ort x
b) vom Absorptionskoeffizienten des Eduktes A bei der Bestrahlungswellenlänge

$$v_{PC} \sim \varepsilon_A \cdot i_{ges}(x)$$

Da nun $i_{ges}(x)$ exponentiell mit der Probentiefe abfällt (Gl. 8), wird die Stoffverteilung von A direkt nach Beginn der Reaktion inhomogen. Eine einfache Berechnung der photochemischen Quantenausbeute wie in Lösung (z.B. Gl. 1) ist nicht mehr möglich.
Um die Änderung von Fluoreszenzintensität und Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Zeit anpassen zu können, wird nicht nur die Probe in sehr viele dünne Schichten unterteilt (siehe Abb. 2), sondern auch die kontinuierliche Bestrahlungsintensität in viele Lichtblitze mit geringer Intensität. Das numerische Verfahren zur Anpassung der obengenannten Meßkurven entspricht dann folgendem Schema (47):

1) Startbedingung: homogene Stoffverteilung, K und S nach Kubelka-Munk bekannt
2) Lichtblitz: exponentielles Abklingen der Bestrahlung, damit auch für das gebildete Produkt
3) Berechnung von K und S für jede Schicht
4) nächster Lichtblitz: Berechnung der Lichtverteilung in der Probe
5) Berechnung der neuen Konzentration von A
6) wie 3) Berechnung von K und S, dann 4), 5) usw.

Bei diesem Verfahren wird davon ausgegangen, daß die Verteilung der absorbierenden Moleküle innerhalb der einzelnen Schichten homogen ist und die Reflexion und Transmission dieser Schichten d (Abb. 2) in Anlehnung an die Kubelka-Munk-Theorie berechnet werden können.
Die Lösung für die eindimensionale Strahlungstransportglei-

chung (Gl.2 und 3) für jede Schicht der Dicke d lautet dann (51):

$$T_d = b \,/\, (a \cdot \sinh(bSd) + b \cdot \cosh(bSd)) \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$R_d = \sinh(bSd) \,/\, (a \cdot \sinh(bSd) + b \cdot \cosh(bSd)) \qquad \text{(Gl. 10)}$$

Dabei sind: $a = (K+S) \,/\, S$; $b^2 = a^2 - 1$ (siehe Gl. 7)

Damit können die Lichtintensitäten in den einzelnen Schichten (Abschnitt 3 im numerischen Verfahren) berechnet werden. Ebenso läßt sich das gesamte Reflexionsvermögen der Probe in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer berechnen, sowie die relative Änderung der Fluoreszenzintensität. Dies sind die beiden Meßgrößen des Experimentes, die durch geeignete Parameterwahl angepaßt werden können.

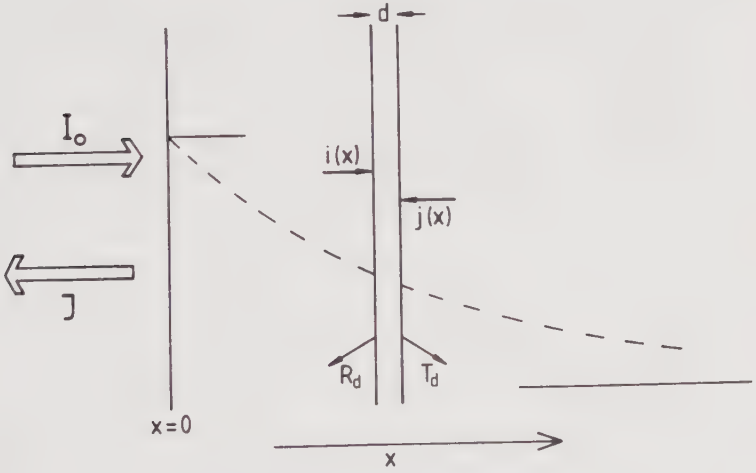


Abb. 2 Lichtausbreitung in diffus streuenden Medien

4. Physisorption - Chemisorption

Läßt man Metalloxidoberflächen wie Al_2O_3 oder SiO_2 unbehandelt oder aktiviert sie nur bei niedrigen Ausheiztemperaturen (< 120°C), so werden aromatische Moleküle auf der Oberfläche physisorbiert. Dies bedeutet, daß Absorptions- bzw. Anregungs- und Emissionsspektren wie in Lösung der molekularen Natur des Moleküls entsprechen. Im physisorbierten Zustand sind daher Aussagen über die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Moleküle im Adsorbatkomplex möglich (52,53).

Aktiviert man Al_2O_3 bei Ausheiztemperaturen, die größer als 150°C sind (54), so entstehen Lewis-acide Zentren. Dadurch bilden sich bei der Adsorption aromatischer Moleküle auf diese Zentren völlig neue und wenig strukturierte Banden, die Elektronen-Donator-Acceptor- (EDA-) Komplexen des π-Systems mit der Oberfläche zugeordnet werden können (55-57). Die EDA-Komplexbildung oder Chemisorption findet statt, wenn die Moleküle parallel zur Oberfläche mit dieser in Wechselwirkung treten können und die Abschirmung durch Oberflächenwasser und Oberflächen OH-Gruppen durch die Aktivierung aufgehoben wird (58).

Die Bildung von Kationradikalen auf der Al_2O_3-Oberfläche ist bei Aktivierungstemperaturen >300°C möglich, wie am Beispiel von Perylen gezeigt werden konnte (59).

III. Experimente und Auswertung

1. Lumineszenzanregungs- und Emissionsspektren

Die Lumineszenzspektren wurden mit zwei verschiedenen Spektrometern aufgenommen.
Der Aufbau eines modifizierten Zeiss-Spektrometers wurde früher schon ausführlich beschrieben (60). Die Spektren wurden an einem graphischen Tablett (Tektronix 4956) digitalisiert, die Korrektur der Emissionsspektren nach Lippert (61) durchgeführt. Die Anregungsspektren (Spektren der Anregungsintensität bei konstant eingestellter Emissionswellenlänge) wurden ebenfalls auf die wellenlängenabhängige Intensität der Beleuchtungseinheit (Lampe und Monochromator), die mit einer total absorbierenden Rhodamin B Lösung als Standard bestimmt werden kann, korrigiert.

Ein Computer-kontrolliertes Spex Fluorolog 222 Spektrometer ermöglichte die direkte Aufnahme korrigierter Spektren durch digitale Datenerfassung in einer Spex Datamate DM1A.
Als Lichtquelle wurde ein Lampengehäuse (Typ LAX 1450) mit Stromversorgung (Typ SNX 1450) der Fa. Müller Elektronik und einer XBO 450W Xenonlampe (Osram) verwendet. Die Gitter-Doppelmonochromatoren (Spex 1680 B) sind auf optimalen Lichtdurchlaß bei 250nm (Anregung) und 500nm (Emission) ausgerichtet.
Als Probenraum wurde die große Zweistrahlkammer der Fa. Spex verwendet, die eine On-Line Messung der Bestrahlungsintensität (totalabsorbierende Rhodamin B Lösung mit nachgeschaltetem Detektor) als Referenz R zuläßt. Hiermit kann wahlweise im Ein- oder Zweistrahlbetrieb in zwei unabhängigen Probenräumen (S1 und S2) gemessen werden. Das jeweilige Emissionssignal (S1 oder S2) kann bei der Datenerfassung direkt als Quotient eines anderen Signals (S1, S2 oder R) dargestellt werden. Als Photomultiplier diente eine Peltier-gekühlte Hamamatsu R928 Photokathode, die für den Photonenzählbetrieb

geeignet ist.
Korrigierte Anregungsspektren erhält man durch die direkte Messung von S1/R oder S2/R. Die Emissionsspektren wurden auf eine wellenlängenabhängige Durchlaßkurve des optischen Systems und die Photomultiplierempfindlichkeit korrigiert. Die in der Datamate gespeicherte Korrekturkurve wurde von der Fa. Spex mit einer geeichten Standardlampe vermessen (62).

2. Lumineszenzabklingkurven

Die Fluoreszenzabklingkurven wurden nach der zeitkorrelierten Single-Photon-Counting Methode (63) aufgenommen. Als Blitzlampe dient eine PRA Nanosekunden-Lampe, die durch Variation der Gasfüllung bezüglich Druck und Gemischzusammensetzung (Wasserstoff oder Wasserstoff-Stickstoff Mischung) auf Intensität, Pulsform und Pulsstabilität optimiert werden kann (64). Die mittlere Pulsbreite beträgt 2-3ns. Diese Blitzlampe kann in Verbindung mit dem Spex Fluorolog 222 Spektrometer oder mit einem getrennten Aufbau (Anregungsmonochromator: Jobin Yvon (f = 10cm), Emissionsmonochromator: Spex 1302, Peltier-gekühlter Photomultiplier: RCA C 31034) betrieben werden.
Die Elektronik zur zeitkorrelierten Messung stammt von der Fa. Ortec und wurde bereits früher beschrieben (54,60). Die im Multichannel-Analyzer (MCA 6200 von Ortec) gespeicherten Meßkurven (Fluoreszenzdecay und Lampenpulsform) wurden zur Auswertung von einem Minicomputer (DEC LSI 11/23) übernommen (siehe Kap. III.8. und III.9.).

3. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren

Unter einer zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung versteht man die Aufnahme eines Emissionsspektrums von angeregten Molekülen, die in einem bestimmten Zeitintervall nach einer puls-

förmigen Anregung emittieren. Dies wird durch Setzen eines Zeitfensters bei der Aufnahme einer Abklingkurve im MCA ermöglicht, da dieser für jedes innerhalb dieses Fensters gespeicherte Signal einen TTL-Puls ausgibt. Diese Pulse können von einem Digital-Analog Wandler umgesetzt und wellenlängenabhängig registriert werden. Auf Grund der geringen Intensität der ns-Blitzlampe sind diese Spektren jedoch sehr verrauscht.
Eine wesentliche Verbesserung der Spektren wird in Verbindung mit dem Spex Fluorolog 222 Spektrometer durch Aufsummieren vieler Spektren in der Datamate erreicht. Dabei registriert die Datamate wellenlängenabhängig nicht direkt das Photomultipliersignal, sondern den zeitkorrelierten TTL-Puls des Vielkanalanalysators.

4. Reflexionsspektren stark fluoreszierender Proben

Üblicherweise werden Reflexionsspektren diffus streuender Oberflächen mit konventionellen UV/VIS-Spektrometern, die mit einem Reflexionsansatz ausgerüstet sind, gemessen. Die Proben werden dabei monochromatisch bestrahlt und der reflektierte Anteil des Lichtes im Vergleich zu einem Standard registriert. Um ein möglichst gutes Signal-Rausch Verhältnis zu bekommen, wird das von der Probe diffus in alle Raumwinkel reflektierte Licht mit einer Photometer-Kugel integriert. Wird nun ein Teil des absorbierten Lichtes wieder durch Emission in Form von Licht abgegeben, so erhöht sich scheinbar das Reflexionsvermögen der Probe. Dieser Effekt wird vor allem im UV-Bereich dadurch verstärkt, daß das Fluoreszenzlicht, das langwellig gegenüber der Absorption verschoben ist, empfindlicher detektiert wird, da im VIS-Bereich die meisten Photomultiplier empfindlicher sind und das Reflexionsvermögen der Integrationskugeln höher ist.

Durch einen zweiten Monochromator zwischen Probe und Detektor kann das Emissionslicht ausgeblendet werden. Dies setzt

jedoch einen exakten Gleichlauf beider Monochromatoren, die auf gleiche Wellenlänge eingestellt sind, voraus. Bei den käuflichen Spektrometern mit Reflexionsansatz ist dies nicht vorgesehen und meist auch aus geometrischen Gründen nicht möglich. Daher wurde versucht, mit dem Spex Fluorolog 222 Spektrometer unter Ausnutzung der Zweistrahlkammer (siehe Kap. III.1) mit parallel laufenden Monochromatoren diffuse Reflexionsspektren aufzunehmen. Dabei wurde die Probe simultan in einer und die Referenz in der anderen Meßkammer vermessen. Als Lichtquelle dient eine Zeiss HD 30 Lampe, da der Photomultiplier auf Grund seiner Empfindlichkeit nicht für hohe Photonenströme geeignet ist.
Zwei Schwierigkeiten treten bei diesem Meßverfahren auf:
a) der nicht exakte Gleichlauf der beiden Monochromatoren
b) nicht gleiche Intensitätsdurchlaßkurven in beiden Strahlengängen
Die Probleme des Gleichlaufs liegen an einem mechanischen Gegeneinanderschwingen des Wellenlängenvortriebs der beiden Monochromatoren. Alle 20 - 21 nm stimmen die Monochromatoren in ihrer relativen Lage zueinander wieder überein. Dies führt zu einer periodischen Intensitätsschwankung, die durch geschickte Wahl der Monochromatorspaltbreiten und des Winkels zwischen Probe und Detektionsstrahl (64) stark reduziert werden kann.
Die Intensitätsunterschiede in beiden Strahlengängen, die teilweise auch auf Probleme bei der Probenjustierung zurückzuführen sind, lassen sich bei einer einmaligen Messung nicht unterdrücken. Daher muß zur Eichung des Systems zuerst die Referenzsubstanz gegen sich selbst im anderen Strahlengang vermessen werden (Referenzkurve). Dieses Signal enthält nun nicht nur die Fehler, die auf Grund der Unterschiede in den beiden Strahlengängen entstanden sind, sondern auch die Abweichungen auf Grund der Gleichlaufschwankung. Wird nun eine Probe gegen die gleiche Referenz gemessen und die erhaltene Kurve durch die Referenzkurve dividiert, so verschwinden die systematischen Fehler weitgehend.

Abb. 3 zeigt die Reflexionsspektren einer stark fluoreszierenden Probe (DPH adsorbiert auf Al_2O_3 in Gegenwart von n-Hexan) einmal mit einem Reflexionsansatz an einem Cary 14 Spektralphotometer im Vergleich zu einer Messung am Spex Fluorolog 222. Die extreme Abweichung mit sogar negativen Absorptionswerten bei nur einem Monochromator am Cary 14 dürfte zum Teil auf das schlechte Reflexionsvermögen der Photometerkugel im UV-Bereich zurückzuführen sein.

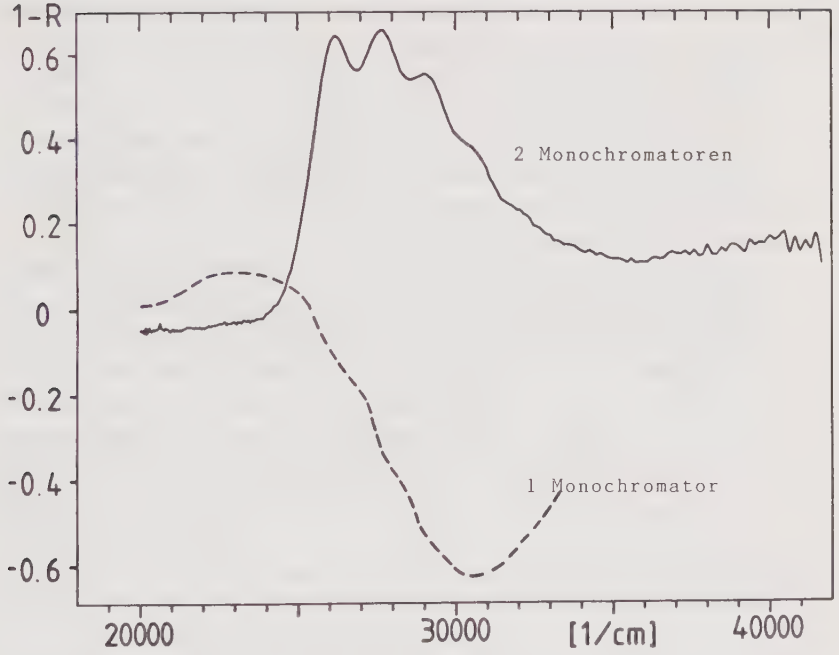


Abb. 3 Reflexionsspektren einer stark fluoreszierenden Probe (DPH/Al_2O_3/n-Hexan) gemessen mit einem (Cary 14 mit Reflexionsansatz) und mit zwei (Spex Fluorolog) Monochromatoren

5. Photochemische Reaktionskurven in Emission und Reflexion

Zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeute auf diffus streuenden Oberflächen werden Fluoreszenz- und Reflexionsreaktionskurven gleichzeitig aufgenommen (Kap. II.3). Um die Reflexionsänderung bei der Bestrahlungswellenlänge und die Änderung der Fluoreszenzintensität bei zwei unabhängigen Emissionswellenlängen messen zu können, ist der Aufbau einer monochromatischen Beleuchtungs- und drei Detektionseinheiten bei fest eingestellter Wellenlänge notwendig. Die Meßanordnung besteht aus dem modifizierten Zeiss-Fluorimeter (siehe Kap. III.1), das durch Teile von zwei weiteren Zeiss-Spektrometern (PMQ II) und Monochromatoren (M4) ergänzt wird.
Die Probe wird senkrecht bestrahlt und die Lichtströme jeweils unter einem Winkel von ca. 45° abgenommen. Die Photomultipliersignale werden verstärkt und von einem Dreikanalschreiber mit Zeitversatzausgleich (BBC Goerz Metrawatt SE 460) aufgezeichnet.
Bei dieser Anordnung wird das Reflexionssignal im Einstrahlverfahren gemessen. Der zugehörige Verstärker wird mit einer Referenz-Probe (reines Adsorbens) auf 0% und 100% Reflexion eingestellt. Der gemessene Reflexionswert bei der Bestrahlungswellenlänge ist dann immer direkt gegen die Untergrundabsorption der Referenz bestimmt. Auf diese Weise werden Konzentrationsänderungen quantitativ zugänglich.

6. Transienten-Absorptionsspektroskopie

Die Transienten-Absorptionsmessungen in diffuser Reflexion (siehe Kap. VII.) wurden im Rahmen eines Projektes der Europäischen Gemeinschaft (EC-Project Nr. STI-016-J-C) an der University of Technology, Loughborough, Leicestershire, England, im Labor von Prof. Dr. F. Wilkinson durchgeführt. Im folgenden soll kurz die Meßmethode (65) an dem in Lough-

borough aufgebauten (66,67) Laserspektrometer erläutert werden.
Die Probe wird mit einer polychromatischen Lichtquelle (Pulsed 250 W Xenon Arc Lamp, Applied Photophysics Ltd.) bestrahlt und das diffus reflektierte Licht bei der jeweiligen Meßwellenlänge detektiert (Gittermonochromator von Applied Photophysics mit Hamamatsu R928 Photokathode). Dieses Signal wird von einem Transientenrecorder (Tektronix 7912 AD) aufgezeichnet und in einem Minicomputer (DEC LSI 11/03 MINC) abgespeichert. Wird nun mit einem intensiven Laserblitz (frequenzverdreifachte Linie eines Nd-YAG Lasers, 354 nm, 40mJ) auf der Probe eine transiente Spezies durch elektronische Anregung erzeugt, so ändert sich das Reflexionsvermögen der Oberfläche bei dem entsprechenden Wellenlängenbereich der Absorption dieser Spezies. In der Transienten-Absorptionsspektroskopie wird der zeitliche Verlauf dieser Absorptionsänderung in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgezeichnet. Aus der spektralen Lage des Transienten-Absorptionsspektrums und des zeitlichen Abklingens der Absorption ist es möglich, Information über den Mechanismus der Desaktivierung und über die chemische oder physikalische Natur dieser Spezies zu gewinnen. Schwierig ist bis jetzt die kinetische Auswertung dieser Messungen, da es durch die hohe Laserintensität in den vordersten Schichten der Probe (siehe analog Kap. II.3) zu einer totalen Entvölkerung des Grundzustandes kommt und deshalb keine exponentielle Abnahme der Lichtintensität ins innere der Probe angenommen werden kann (68).

7. Probenherstellung aus Gasphase (HV) und Lösung

7.1. Chemikalien (Adsorbentien und Adsorptive)

Die als Adsorptive verwendeten Diphenylpolyene und phenylsubstituierten Ethene wurden alle von der Fa. Fluka mit höchstem käuflichen Reinheitsgrad (puriss. oder purum) bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.
Als Adsorbens wurde Al_2O_3 (spezifische Oberfläche: $98 m^2/g$, neutral, Aktivitätsstufe I), SiO_2 (Kieselgel für die Säulenchromatographie) und ThO_2 (alle von Fa. Merck) eingesetzt. Ein weiteres, weniger aktives und mikrodisperses Aluminiumoxid (Korngrößen ca. 35nm) wurde von Fa. Degussa bezogen (Al_2O_3-C).
Zur Adsorption aus Lösung wurde n-Hexan (Uvasol) der Fa. Merck verwendet. Wenige Proben wurden aus Ethanol oder Toluol (beide p.A., Fa. Merck) adsorbiert. Die Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz jeweils mit 3-Ring Stickstoff begast, um einen möglichst geringen Sauerstoffgehalt der Lösung zu garantieren.

7.2. Adsorption aus der Gasphase (HV)

Die Technik der Adsorption aus der Gasphase ist ausführlich von Erbse (56) beschrieben worden.
Das jeweilige Adsorbens wird bei der vorgesehenen Aktivierungstemperatur (T_A = 100°C, 300°C oder 600°C) für 3-5 Tage an einem Hochvakuum-Pumpstand ausgeheizt, bis sich ein Enddruck von ca. $4 \cdot 10^{-6}$ Torr eingestellt hat. Dann wird die komplette Glasapparatur, die eine Ampulle mit dem jeweiligen Adsorptiv enthält, bei eingeschalteter Heizung und Diffusionspumpe abgeschmolzen. Nach spektroskopischer Untersuchung auf Verunreinigungen des Oxides wird die Ampulle mit einem eingeschmolzenen Glashammer geöffnet, und der Adsorp-

tionsprozess über die Gasphase kann stattfinden. Dieser Prozess dauert je nach Dampfdruck der Substanz wenige Tage bis einige Wochen bei Raumtemperatur. Die Apparaturen werden dabei im Dunkeln aufbewahrt, um vorzeitige photochemische Schädigung zu vermeiden. Zur spektroskopischen Untersuchung wird das so präparierte Oxid in eine an der Glasapparatur befindliche Küvette (Hellma 225 QS) umgefüllt und abgeschmolzen.
Normalerweise wurden bei der Adsorption Konzentrationen von 0.1 mg Substanz pro g Metalloxid verwendet.

7.3. Adsorption aus Lösung

Die Adsorbentien werden bei 100°C im N_2-Strom (3-Ring-Stickstoff) aktiviert, die Adsorptive in dem jeweiligen N_2-gesättigten Lösungsmittel gelöst. Nach Abkühlen des Oxides wird die Lösung mit dem Oxid verrührt. Durch anschließende Absorptionsmessung des Lösungsmittelüberstandes kann bestimmt werden, welcher Anteil der Moleküle auf die Oberfläche adsorbiert wurde. Die Proben können auch durch Absaugen des Lösungsmittels getrocknet und dann mit N_2 begast werden.

Eine Zusammenfassung der aus dem HV und aus Lösung hergestellten Proben ist in Tab. 2 zu finden.

Tab. 2 Hergestellte Proben

aus der Gasphase (Hochvakuum, HV)
oder Lösung (n-Hexan, Toluol, Ethanol)

Molekül	Oberfläche	adsorbiert aus	Aktivierung der Oberfläche bei
Stilben	Al_2O_3	HV	100°C
Stilben	Al_2O_3	n-Hexan	100°C
Stilben	Al_2O_3	HV	300°C
Stilben	Al_2O_3	HV	600°C
Stilben	Al_2O_3-C	HV	100°C
Stilben	SiO_2	HV	100°C
Stilben	ThO_2	HV	100°C
DPB	Al_2O_3	HV	100°C
DPH	Al_2O_3	HV	100°C
DPH	Al_2O_3	n-Hexan	100°C
DPH	Al_2O_3	Ethanol	100°C
DPH	Al_2O_3	Toluol	100°C
DPH	Al_2O_3-C	HV	100°C
DPH	SiO_2	HV	100°C
DPH	ThO_2	HV	100°C
Triphenyl-ethylen	Al_2O_3	HV	100°C
"	Al_2O_3	n-Hexan	100°C
Tetraphenyl-ethylen	Al_2O_3	HV	100°C
"	Al_2O_3	n-Hexan	100°C

8. Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven

Liegt eine Fluoreszenzabklingzeit τ im Bereich der Pulsbreite des Anregungsblitzes ($\leq$ 3 ns), so ist ein Abklingverhalten, das einem monoexponentiellen Gesetz gehorcht, nicht durch eine Auswertung mittels linearer Regression in einem log I_F-Zeit-Diagramm möglich (siehe Kap. III.9, Abb. 4). Die Fluoreszenzabklingkurve entspricht dem Faltungsintegral des Abklinggesetzes mit der zeitlichen Intensitätsverteilung des Anregungsblitzes (69-71).
Eine weitere Schwierigkeit in der Auswertung der Fluoreszenzabklingkurven adsorbierter Moleküle liegt an dem nicht einfach-exponentiellen Verlauf dieser Kurven, der auf die Vielfältigkeit der Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche zurückzuführen ist (64,72-74).
Die am häufigsten verwendete Methode zur Anpassung nicht-exponentieller und mit dem Anregungsblitz gefalteter Fluoreszenzabklingkurven ist der nicht-lineare Least-Square-Fit mit Deconvolution, vor allem bei Meßkurven, die mit der Single-Photon-Counting oder der Boxcar Signal-Averaging Methode aufgenommen worden sind (69,75-77). Bei einem Least-Square-Fit wird die gewichtete und normierte Summe der Fehlerquadrate (χ^2) in Abhängigkeit der gesuchten Parameter minimiert.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=N_1}^{N_2} w_i^2 \cdot (I_i - F_i)^2}{N_2 - N_1 + 1 - n} \qquad \text{(Gl. 11)}$$

Dabei sind:

N_1, N_2 : Bereich der Meßkurve, der angepaßt wird (Kanalnr.)
W_i : Gewichtungsfaktor für den i-ten Meßpunkt
I_i : gemessene Intensität in Kanal i
F_i : berechnete Intensität in Kanal i ($= F(t_i)$)
n : Anzahl der Fitparameter

Die Funktion F(t), aus der sich der berechnete Wert F_i im Kanal i (oder zur Zeit t) ergibt, enthält das jeweilige mit der Anregungsfunktion (zeitliche Intensitätsverteilung des Anregungsblitzes) gefaltete Abklinggesetz.

$$F(t) = \int_0^t P(t') \cdot G(t-t')\, dt' \qquad \text{(Gl. 12)}$$

Dabei sind:

G(t) : Abklingfunktion
P(t) : Anregungsfunktion

Im folgenden soll für G(t) immer eine Summe von Exponentialfunktionen angenommen werden:

$$G(t) = \sum_{j=1}^{n} A_j \cdot \exp\,(-t/\tau_j) \qquad \text{(Gl. 13)}$$

Dabei sind:

A_j : praeexponentieller Amplitudenfaktor
τ_j : Abklingzeit

Nach der Methode der kleinsten Quadrate kann man die Bedingung für die besten Fitparameter a_j (τ_j, A_j) durch Minimierung von χ^2 angeben.

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \chi^2 = 0 \qquad \text{(Gl. 14)}$$

Ist χ^2 eine nicht-lineare Funktion, so läßt sich keine analytische Lösung für Gl. 14 angeben. Daher werden iterative Verfahren angewandt, um das Minimum von χ^2 bezüglich der Parameter a_j zu finden. Zwei Möglichkeiten, bzw. deren Kombination, werden im folgenden kurz beschrieben (78).

Das Gradienten-Verfahren

Bezüglich der n Parameter a_j ist χ^2 eine stetige Funktion, die eine Hyperfläche im n-dimensionalen Raum beschreibt. Beim Gradienten-Verfahren werden gleichzeitig alle Parameter

a_j so um δa_j geändert, daß χ^2 entlang der größten Steigung auf der Hyperfläche in Richtung Minimum läuft (Gl. 15).

$$\nabla\chi^2 = \sum_{j=1}^{n} \left\{ \frac{\partial\chi^2}{\partial a_j} \cdot \hat{a}_j \right\} \qquad \text{(Gl. 15)}$$

Dabei ist $\hat{a}_j$ der Einheitsvektor in Richtung des χ^2-Minimums. Mit einer analytischen Näherung, die die χ^2-Hyperfläche beschreibt, sollte das Minimum direkt zu berechnen sein. Auf Grund der Ungenauigkeiten der Näherungen bringt jedoch nur eine wiederholte Anwendung des analytischen Verfahrens ausreichende Genauigkeit.
Linearisiert man die n-dimensionale Taylor-Reihe von χ^2, so erhält man folgende Näherungsformel

$$\chi^2\Big|_{a_j + \delta a_j} = \chi_0^2\Big|_{a_j} + \sum_{j=1}^{n} \left\{ \frac{\partial\chi_0^2}{\partial a_j} \cdot \delta a_j \right\} \qquad \text{(Gl. 16)}$$

wobei χ_0^2 der Wert von χ^2 für die Startwerte ist.
Aus Gl. 14 ergibt sich mit Gl. 16:

$$\frac{\partial\chi^2}{\partial a_k} = \frac{\partial\chi_0^2}{\partial a_k} + \sum_{j=1}^{n} \left\{ \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial a_j \cdot \partial a_k} \cdot \delta a_j \right\} = 0; \quad k = 1,\ldots,n \qquad \text{(Gl. 17)}$$

Dies ergibt ein n-dimensionales Gleichungssystem in δa_j

$$\beta_k = \sum_{j=1}^{n} \left(\delta a_j \cdot a_{jk} \right); \quad k = 1,\ldots,n \qquad \text{(Gl. 18)}$$

wobei $\beta_k = -\frac{\partial\chi_0^2}{\partial a_k}$ und $a_{jk} = \frac{\partial^2 \chi_0^2}{\partial a_j \cdot \partial a_k}$

Sind die Parameter a_j voneinander unabhängig, so vereinfacht sich dieses System zu n separaten Gleichungen:

$$\delta a_j \simeq \frac{\beta_j}{a_{jj}} = -\frac{\partial\chi_0^2 \,/\, \partial a_j}{\partial^2\chi_0^2/\partial a_j^2} \qquad \text{(Gl. 19)}$$

Über die entsprechenden Differenzenquotienten in Gl. 19 werden die Inkremente δa_j berechnet und zu den Startwerten a_j addiert und mit diesen Werten eine neue Rechnung begonnen. Die Iteration wird so lange wiederholt, bis die Änderung in χ^2 ein vorgegebenes Limit unterschreitet.

Das Gradientenverfahren wurde in einem eigenen Programm ausgiebig getestet. Dabei ergab sich folgendes:

Das Konvergenzverhalten wird in der Nähe des Minimums schlecht (siehe auch 78) und hängt stark von der Güte der jeweiligen Messung ab.

Manipulation der Schrittweite auf Grund eines Tests der Effektivität eines Schrittes verbessert das Konvergenzverhalten in der Nähe der Lösung auf Kosten von Rechenzeit.

Die berechneten Schrittweiten sind meist zu groß und müssen gedämpft werden (siehe 78).

Im Vergleich zum Marquardt-Algorithmus (siehe unten) sind die Iterationsschritte schneller und der benötigte Speicherplatz im Rechner kleiner.

Linearisierungsverfahren

Eine andere Möglichkeit der Anpassung ist die Linearisierung der Taylorreihe von F(t) als Funktion der a_j (78), um optimale Werte für die Inkremente δa_j (s.o.) zu berechnen.

$$F(t) = F_o(t) + \sum_{j=1}^{n} \left\{ \frac{\partial F_o(t)}{\partial a_j} \cdot \delta a_j \right\} \qquad \text{(Gl. 20)}$$

Gl. 20 eingesetzt in Gl. 11 ergibt mit Hilfe von Gl. 14 wieder ein n-dimensionales Gleichungssytem in δa_j nur mit

$$\alpha_{j,k} = \sum_{j=1}^{n} \left\{ w_i^2 \cdot \frac{\partial F_o(t_i)}{\partial a_j} \cdot \frac{\partial F_o(t_i)}{\partial a_k} \right\} \qquad \text{(Gl. 21)}$$

Das Linearisierungsverfahren hat gute Konvergenzeigenschaf-

ten und große Genauigkeit in der Nähe des Minimums von χ^2. In einem Bereich, in der die χ^2-Hyperfläche um das Minimum nicht mehr mit einer nahezu parabolischen Funktion angenähert werden kann, ist das Linearisierungsverfahren nicht mehr anwendtbar. Eine Kombination aus Gradienten- und Linearisierungsverfahren vereinigt die jeweils unterschiedlichen Konvergenzeigenschaften im sogenannten Marquardt-Algorithmus (78).

Marquardt-Algorithmus

Der Marquardt-Algorithmus verknüpft die Konvergenzeigenschaften des Gradienten- mit denen des Linearisierungsverfahrens, indem die Diagonalelemente der Matrix

$$\alpha = (\alpha_{jk})_{j,k=1,\ldots n}$$

mit einem Faktor λ verändert werden. Damit ändert sich Gl. 18 zu

$$\beta_k \simeq \sum_{j=1}^{n} \left(\delta a_j \cdot \alpha'_{jk} \right) \qquad \text{(Gl. 22)}$$

mit

$$\alpha'_{jk} = \begin{cases} \alpha_{jk}\,(1+\lambda) & \text{für } j=k \\ \alpha_{jk} & \text{für } j \neq k \end{cases}$$

Ist λ groß, wird die Matrix α' diagonaldominant und Gl. 22 geht über in:

$$\beta_j \simeq \lambda \cdot \delta a_j \cdot \alpha_{jj}$$

Diese Gleichung entspricht bis auf den Faktor λ Gl. 19. Für kleine λ entspricht Gl. 22 der Lösung des Linearisierungsverfahrens mit den entsprechenden Konvergenzeigenschaften in der Nähe des Minimums.

Für die Auswertungen der Lumineszenzabklingzeiten wurde ein Programm nach O'Connor und Phillips (79) auf der Basis des Marquardt-Algorithmus verwendet.

9. Test der Güte der Anpassung durch graphische Darstellung

Zur Beurteilung der Qualität einer Messung und der Güte ihrer Anpassung werden statistische Auswerteverfahren herangezogen (80). Die der Messung zugrunde liegende Statistik muß bekannt sein. Im Fall der Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung gelten die Regeln der Poisson-Statistik (69,71).

Die erste wichtige Information ist durch den Wert von χ^2 bei der Anpassung direkt gegeben. Für eine Wichtung $w_i = 1/\sqrt{I_i}$ wird bei einer optimalen Anpassung ein Wert von 1.0 ± 0.1 für χ^2 (siehe Gl. 11) erwartet.

Die graphische Darstellung der gewichteten Residuen r_i ($r_i = w_i \cdot (I_i - F_i)$, siehe Gl. 11), die statistisch um den Mittelwert schwanken sollten, zeigt systematische Abweichungen an, die z.B. an der Wahl eines zu kleinen Parametersatzes bei der Anpassung liegen können. Als Erfahrungswert ergibt sich eine maximale Abweichung von 3.5 in den Residuen für die Anpassung einer guten Messung.

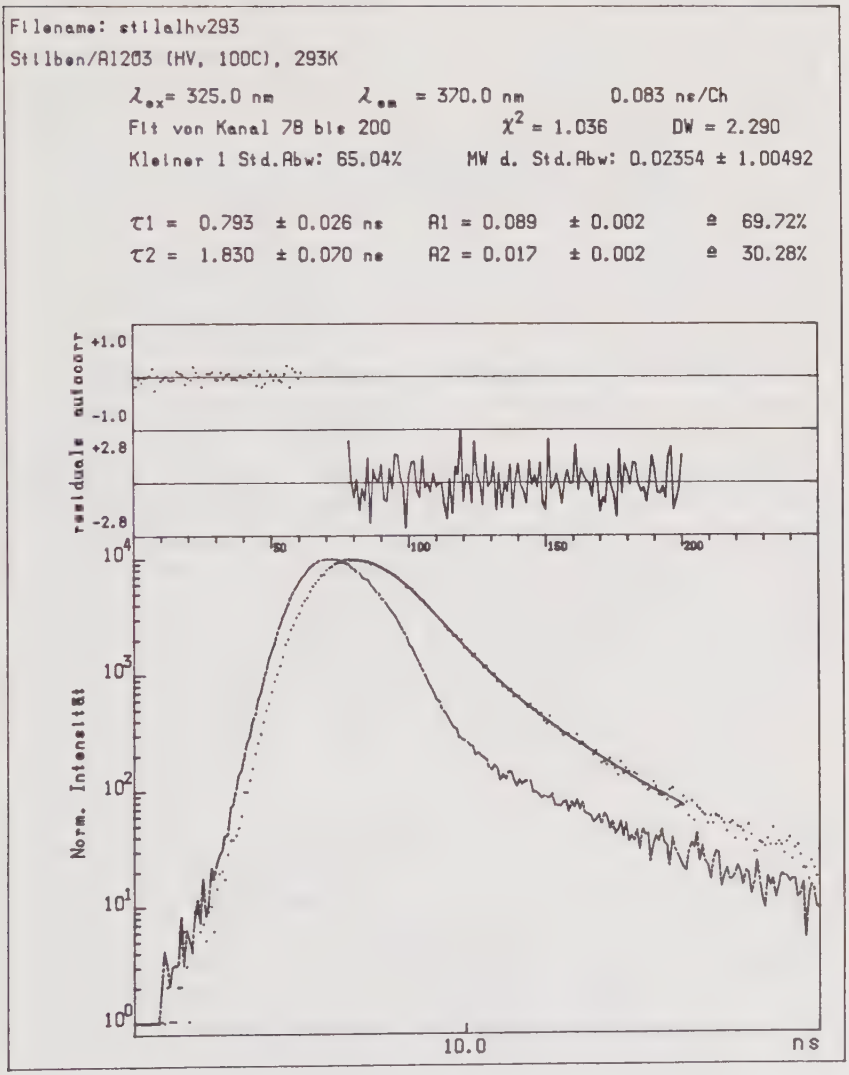
Systematische und im Vergleich zur Meßkurve hochfrequente Schwankungen geringer Amplitude sind oft in den Residuen noch nicht zu erkennen. Es kann gezeigt werden, daß bei der Anpassung mit einer Summe von Exponentialfunktionen die kürzeste Abklingzeit stark von der Wahl des Startkanals bei der Rechnung abhängt, wenn die Messung von einem hochfrequenten Signal überlagert wird (64). Ein empfindlicher Nachweis für derartige Abweichungen ist durch die Autokorrelationsfunktion gegeben (Gl. 23):

$$cr_1 = \frac{1}{m} \sum_{i=N_1}^{N_1+m-1} r_i \cdot r_{i+1} \Big/ \left\{ \frac{1}{N_3} \sum_{i=N_1}^{N_2} r_i^2 \right\} \qquad \text{(Gl. 23)}$$

mit $N_3 = N_2 - N_1 + 1$ und $m = N_3 - 1$

Ein Parameter, der auf nicht zufällige Schwankungen oder

Abb. 4 Doppelt-exponentielle Anpassung einer Abklingkurve
Beispiel: trans-Stilben auf Al_2O_3



Oszillationen der Residuen sensitiv ist, berechnet sich als serieller Korrelationskoeffizient (81,82) oder Durbin-Watson- (DW) Parameter (Gl. 24).

$$DW = \sum_{i=N_1+1}^{N_2} (r_i - r_{i-1})^2 \; / \; \sum_{i=N_1}^{N_2} r_i^2 \qquad \text{(Gl. 24)}$$

Der DW-Parameter kann aufgrund vieler Tests als ein zuverläßigeres Kriterium als χ^2 für die Güte der Anpassung angenommen werden.

Als Beispiel für die Auswertung einer Abklingkurve ist der Fluoreszenzdecay von t-St, adsorbiert auf Al_2O_3, in Abb. 4 dargestellt. Die aus einer Summe von zwei Exponentialfunktionen gemittelte Lebensdauer beträgt 1.1ns. Die Halbwertsbreite des Anregungspulses erreicht dabei fast den dreifachen Wert dieser Abklingzeit, die Messung läßt sich ohne Berechnung des Faltungsintegrals (Gl. 12) nicht mehr auswerten. Die Rechnung mit nur einer Exponentialfunktion führt zu einer sehr schlechten Anpassung. Die systematische Abweichung ist deutlich an der Residuen- und Autocorrelationsfunktion zu erkennen (Abb. 5).

Die Rechnung und die graphische Darstellung der Abklingkurven wurde an einer DEC LSI 11/23 mit einem XY-Plotter WX 4636 R der Fa. Watanabe durchgeführt.

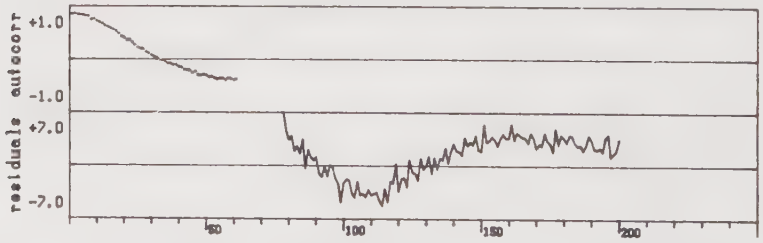


Abb. 5 Systematische Abweichung von Autokorrelations- und Residuenfunktion bei Anpassung mit einem zu kleinen Parametersatz

IV. Photophysikalische Eigenschaften von Diphenylpolyenen im physisorbierten Zustand

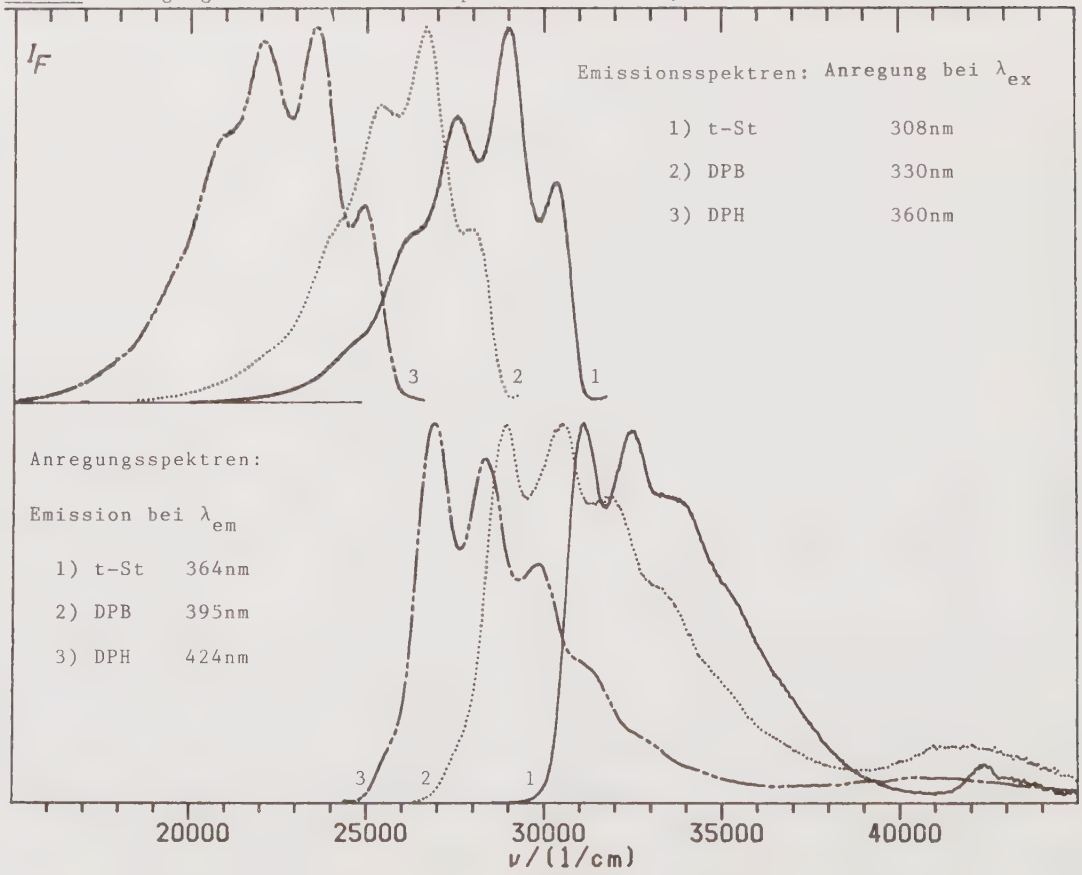
1. Lage der Spektren mit zunehmender Länge der Polyenkette

Bei niedriger Aktivierung der Oberfläche entsprechen die Anregungs- und Emissionsspektren der Diphenylpolyene den Spektren, wie sie in Lösung (z.B. Ethanol oder n-Hexan) gefunden werden. Das elektronische π-System bleibt durch die Adsorption weitgehendst ungestört, die Moleküle liegen im physisorbierten Zustand vor.
Die Spektren von St, DPB und DPH adsorbiert auf Al_2O_3 (Abb. 6) werden wie in Lösung mit zunehmender Länge der Polyenkette rotverschoben. Zur Erreichung einer besseren spektralen Auflösung wurden die Messungen bei 50K durchgeführt. Abkühlen bis auf 50K verändert die Lage der Spektren von St und DPB im Vergleich zur Raumtemperatur nur wenig (ca. $50cm^{-1}$), bei DPH kommen Änderungen bis zu $200cm^{-1}$ vor.
Die wichtigsten elektronischen Singulettübergangsenergien im vibronischen Grundzustand (ν_{0-0}) für St und DPH auf Al_2O_3, Al_2O_3-C und SiO_2 und für DPB auf Al_2O_3 sind in Tab. 3 dargestellt (siehe auch Abb. 7 für DPH und Abb. 10 für St). Auf Al_2O_3 zeigen alle Proben in Anwesenheit von Lösungsmittel (n-Hexan) eine deutliche Rotverschiebung der symmetrieerlaubten Übergänge im Vergleich zur HV-Probe.

2. 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien

Die Adsorption beeinflußt vor allem die photophysikalischen Eigenschaften der Emission von DPH. Der symmetrieerlaubte $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ Übergang ($S_0 \rightarrow S_2$) wird wesentlich stärker durch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Oberfläche beeinflußt als der symmetrieverbotene $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ Übergang.

Abb. 6 Anregungs- und Fluoreszenzspektren von t-St, DPB und DPH bei 50K



Tab. 3 Lage der niedrigsten elektronischen Singulettübergänge (ν_{0-0}) der Adsorbate

Adsorption aus dem Hochvakuum (HV) oder aus n-Hexan (Lsg)
Messung bei Raumtemperatur (RT) oder Tieftemperatur (50K)

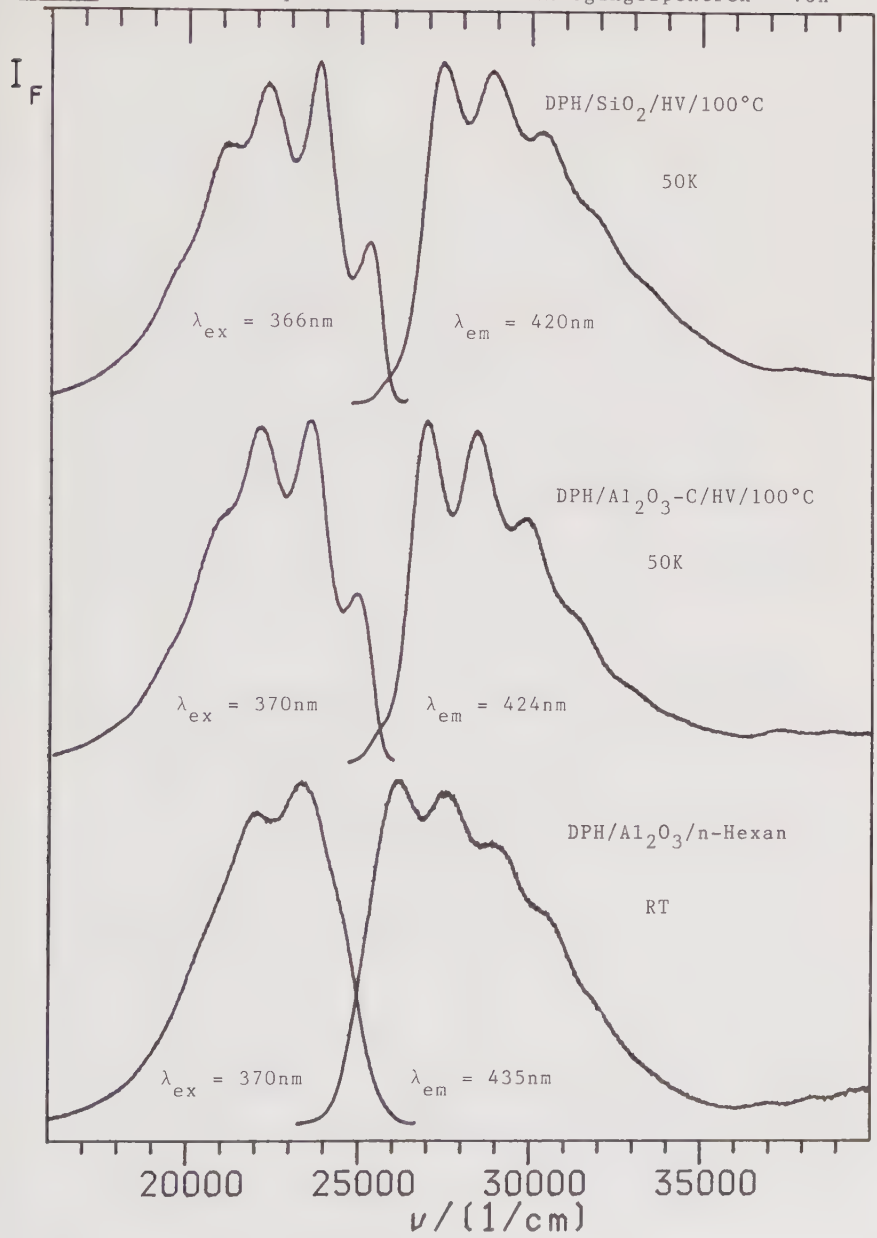
Oberfläche		Al_2O_3			Al_2O_3-C		SiO_2	
Molekül	Übergang	HV / 50K	HV / RT	Lsg / RT	HV / 50K	HV / RT	HV / 50K	HV / RT
Stilben	$S_0 \rightarrow S_1$	31100	31100	30550	31100		31550	
	$S_1 \rightarrow S_0$	30400	30400	29600	30150		30600	
DPB	$S_0 \rightarrow S_1$	28950	29000					
	$S_1 \rightarrow S_0$	28000	28050					
DPH	$S_0 \rightarrow S_1$	25400	25400		25450	25600	25750	25850
	$S_0 \rightarrow S_2$	26900	26950	26100	26900	27100	27450	27500
	$S_1 \rightarrow S_0$	24950	24800	24600	24950	24800	25250	25150

Eine Rotverschiebung des 2. angeregten Singulettzustandes S_2 (1^1B_u) führt dann zu einer verstärkten Kopplung mit dem S_1-Zustand (83).

2.1. Die Lage der Elektronenübergänge

Die Spektren von DPH auf Al_2O_3-C und SiO_2 zeigen bei Adsorption aus dem HV leicht unterschiedliche Lagen (Abb. 7). Die Hauptabsorptionsbande entspricht jeweils wie in Lösung dem symmetrieerlaubten $S_0 \rightarrow S_2$ ($1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$) Übergang, die Emission erfolgt vom niedrigeren 2^1A_g Zustand. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Adsorbentien wird der Übergang $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ stärker beeinflußt als der Übergang $2^1A_g \rightarrow 1^1A_g$ (Tab. 3).
Die Emissionsspektren auf den beiden Aluminiumoxiden zeigen eine gleiche Lage der Banden. Bei RT tritt eine leichte Blauverschiebung des Anregungsspektrums auf Al_2O_3-C gegenüber Al_2O_3 auf. Auch bei SiO_2 sind im Vergleich zu Al_2O_3 Anregungs- und Emissionsspektrum hypsochrom verschoben (Tab. 3). Abkühlen hat eine Verbesserung der Auflösung und eine leichte Verschiebung der Bandenlage zur Folge. Wie in Lösung bei DPH und DPH-Derivaten beschrieben (84), wandern bei Abkühlung auf 50K die Anregungsspektren bathochrom und die Emissionsspektren hypsochrom (Tab. 3).
In Gegenwart von Lösungsmittel wird die gesamte ^1B_u-Bande ca. $850cm^{-1}$ rotverschoben (siehe DPH/Al_2O_3/n-Hexan, Abb. 7). Adsorption aus Toluol verstärkt den Effekt des Lösungsmitteleinflußes. Der Übergang $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ liegt sogar $1150cm^{-1}$ langwellig gegenüber der HV-Probe. Die ^1A_g-Bande bleibt dagegen nahezu unverschoben ($300cm^{-1}$). Die starke Bandenverschiebung ist durch den Einfluß der Polarität oder der Polarisierbarkeit der Molekülumgebung auf die Übergänge mit hoher Oszillatorenstärke zu erklären.

Abb. 7 Fluoreszenzspektren Anregungsspektren von



2.2. Das Fluoreszenzabklingverhalten

Die Fluoreszenzabklingkurven von DPH zeigen unabhängig vom Adsorptiv ein nicht-exponentielles Abklingverhalten. Die Abklingkurven der Adsorbate lassen sich nur mit einer Summe von Exponentialfunktionen anpassen (siehe Kap. III.9.). Eine Auswahl von Abklingkurven von DPH bei unterschiedlichen Adsorptionsbedingungen (HV oder Lösung) ist in Abb. 8 dargestellt. Die Signale der HV-Proben von DPH auf Al_2O_3 und Al_2O_3-C zeigen im halblogarithmischen Maßstab einen schnellen Abfall am Anfang (<3ns), gefolgt von einem deutlichen Umbiegen der Meßkurve und einer Endsteigung, die einer Lebensdauer >20ns entspricht. Der Anteil der längeren Fluoreszenzlebensdauer ist im Fall von Al_2O_3-C etwas höher.
Die Abklingkurven, die in Anwesenheit von Lösungsmittel nach Adsorption aus flüssiger Phase gemessen wurden, zeigen ein deutlich anderes Bild. Die Anfangssteigung der Abklingkurve der DPH/Al_2O_3/n-Hexan-Probe entspricht einer Lebensdauer von ca. 2ns, die Endsteigung einer von ca. 3.5ns. In Anwesenheit

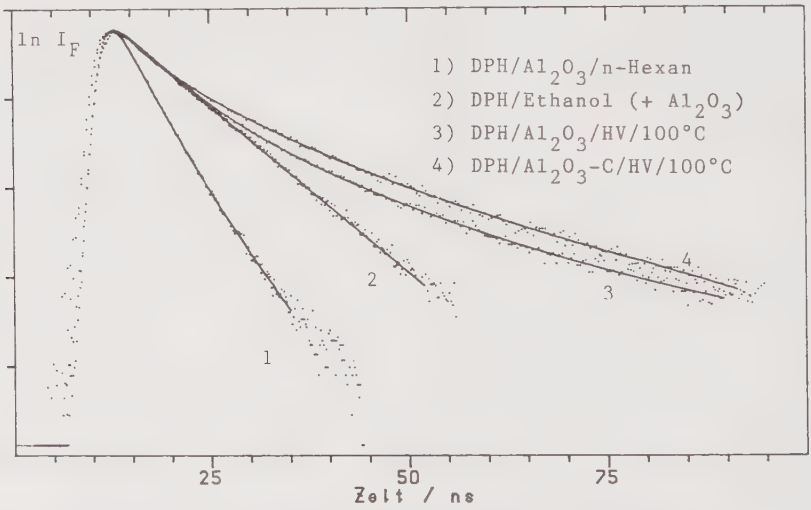


Abb. 8 Fluoreszenzabklingkurven von DPH in verschiedener Umgebung

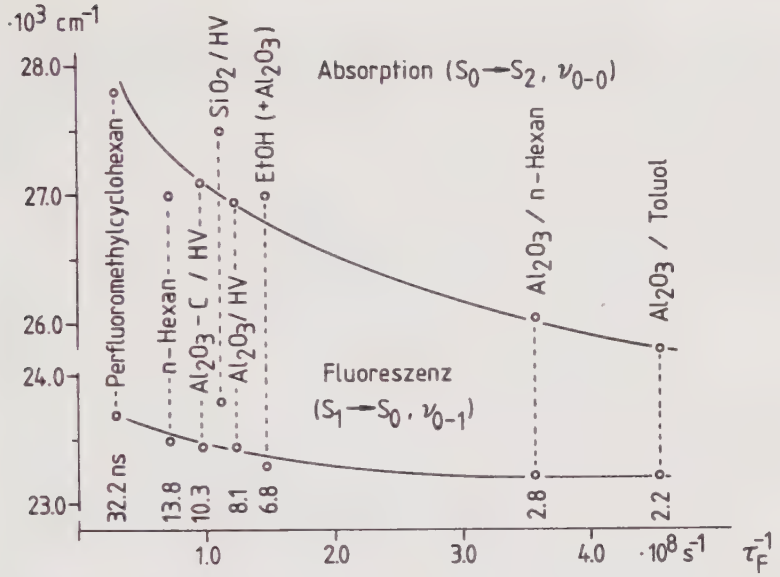


Abb. 9 Übergangsenergien von DPH in verschiedener Umgebung aufgetragen gegen die Fluoreszenzabklingkonstante

von Ethanol klingt die Meßkurve nach einem einfach-exponentiellen Gesetz (τ = 6.8ns) ab.

Die Fluoreszenzabklingzeit von DPH hängt auf Grund der unterschiedlichen Lage der angeregten Elektronenzustände in verschiedenen Lösungsmitteln stark von der Umgebung ab (Tab. 3, Abb. 9). Es ist zu berücksichtigen, daß die angegebenen Werte für die Fluoreszenzlebensdauern nicht auf unterschiedliche Fluoreszenzquantenausbeuten korrigiert sind.

Mit zunehmender Polarisierbarkeit der Molekülumgebung kommt es durch die bathochrome Verschiebung der Lage des 1^1B_u zu einer verstärkten Kopplung des 2^1A_g mit dem 1^1B_u Zustand, wodurch der symmetrieverbotene Emissionsübergang $2^1A_g \rightarrow 1^1A_g$ erlaubter wird (83).

In Anwesenheit von Ethanol ist DPH nicht auf der Oberfläche

adsorbiert. Die Spektren haben eine ähnliche Lage wie in reiner Lösung, die Fluoreszenzlebensdauer ist sogar leicht verlängert.

3. trans-Stilben (1,2-Diphenylethen)

3.1. Die Lage der Elektronenübergänge

Die Spektren von Stilben unterscheiden sich bei Adsorption auf Al_2O_3, Al_2O_3-C und SiO_2 nur geringfügig (Abb. 6 u. 10). Im Gegensatz zu DPH ist bei Stilben der Absorptionsübergang ($1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$) identisch mit dem Emissionsübergang, da der niedrigste angeregte Elektronenzustand im Fall von Stilben ein ^1B_u-Zustand ist.
Die Banden der Anregungsspektren auf Al_2O_3 und Al_2O_3-C liegen ähnlich, das Emissionsspektrum auf Al_2O_3-C ist $250cm^{-1}$ bathochrom, die Spektren auf SiO_2 sind gegenüber Al_2O_3 hypsochrom verschoben. Das Abkühlen bis hinunter auf ca. 50K hat keinen Einfluß auf die Lage der Banden (Tab. 3).
In Anwesenheit von n-Hexan zeigen auf Al_2O_3 das Anregungsspektrum eine Rotverschiebung von $550cm^{-1}$, das Emissionsspektrum von $800cm^{-1}$ (Abb. 10, Tab. 3). Hier ist auch die Fluoreszenz auf Grund des erlaubten Emissionsüberganges stark verschoben.

3.2. Fluoreszenzabklingverhalten und Fluoreszenzlöschung

Bei Raumtemperatur beträgt die Fluoreszenzabklingzeit von Stilben in Lösung 80 - 100ps (32). Im adsorbierten Zustand erhält man eine nicht-exponentielle Abklingkurve. Die Fluoreszenzlebensdauer verlängert sich je nach Oberfläche auf 0.8 - 1.5ns (Tab. 4). Die Temperaturabhängigkeit der Fluo-

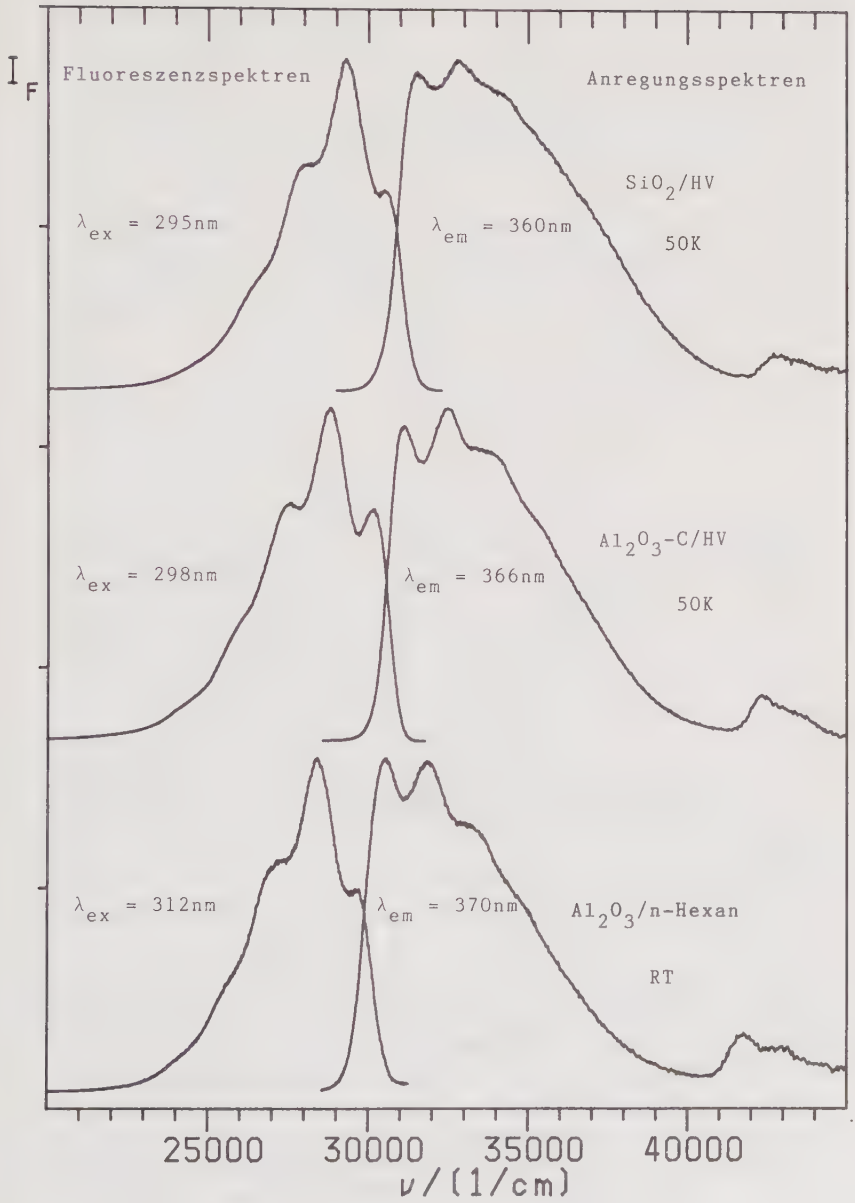


Abb. 10 Anregungs- und Fluoreszenzspektren von t-Stilben

reszenzabklingzeit von Stilben auf Al_2O_3 und Al_2O_3-C (Abb. 11b) ergibt beim Abkühlen auf Al_2O_3 einen Grenzwert von 1.6ns wie in Lösung, auf Al_2O_3-C einen Grenzwert von 2.7ns wie im kollisionsfreien Düsenstrahl.
Die Werte für die Abklingzeiten entsprechen jeweils Mittelwerten aus einer Summe von Exponenten.

Tab. 4 Fluoreszenzabklingzeiten von Stilben bei RT

	Al_2O_3-C	Al_2O_3	SiO_2	
τ_F	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	ns

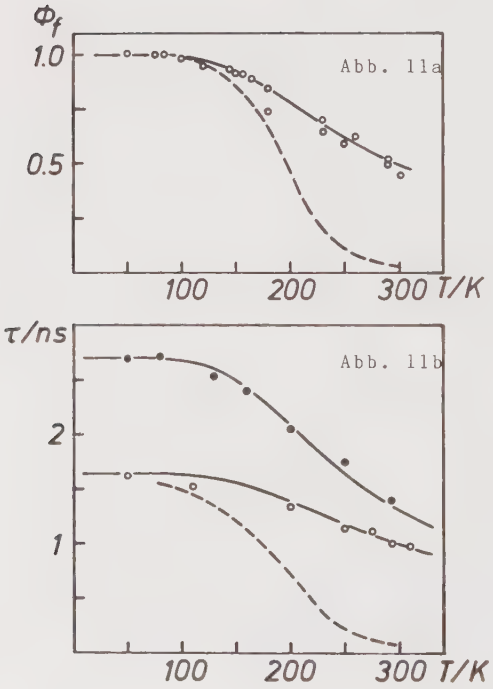


Abb. 11a Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von t-Stilben auf Al_2O_3

Abb. 11b Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzabklingzeit von t-Stilben auf Al_2O_3

Punkte:
offen: Meßwerte auf Al_2O_3
gefüllt: Werte auf Al_2O_3-C

durchgezogene Linien:
beste Anpassung nach Arrhenius (siehe S. 43)

gestrichelte Linien:
gemittelte Werte für t-Stilben in Lösung

Wie die Fluoreszenzlebensdauer nimmt auch die Fluoreszenzquantenausbeute auf Al_2O_3 im Vergleich zur Lösung (Abb. 11a) mit zunehmenderer Temperatur viel geringer ab. Die gestrichelten Linien in Abb. 11 zeigen die gemittelten Ergebnisse verschiedener Autoren für die Fluoreszenzquantenausbeute (23,85,86) und die Fluoreszenzabklingzeit (20,21), wie sie in Lösung gemessen wurden.
Unter der Annahme, daß die Temperaturzunahme eine thermisch aktivierte Löschung bewirkt, läßt sich sowohl die Abhängigkeit der Fluoreszenzabklingzeit wie der Fluoreszenzquantenausbeute von der Temperatur nach Arrhenius wie folgt anpassen:

$$1/\tau_F(T) = k_F + k_L(T) = 1/\tau_F(T_o) + A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

$$1/\Phi_F(T) = 1/\Phi_F(T_o) + \tau_F(T_o) \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Dabei sind:

$\tau_F(T)$ = Fluoreszenzabklingzeit
k_F = innere Fluoreszenzabklingkonstante
$k_L(T)$ = Fluoreszenzlöschkonstante
$\Phi_F(T)$ = Fluoreszenzquantenausbeute
A = präexponentieller Faktor
E_a = Aktivierungsenergie

Es ergeben sich sowohl bei der Anpassung der Lebensdauer (Abb. 11b) wie bei der Quantenausbeute (Abb. 11a, jeweils durchgezogene Linie) gleiche präexponentielle Faktoren von $A = 7 \cdot 10^9\ s^{-1}$ und gleiche Aktivierungsenergien von E_a = 6.4 kJ/Mol.
Während für die Aktivierungsenergie in Lösung oder für das freie Molekül ein ähnlicher Wert (E_a = 7 - 14 kJ/Mol) gefunden wird, weichen die Werte für den präexponentiellen Faktor erheblich ab. Für den präexponentiellen Faktor werden in fluider Phase Werte von $A = 10^{12} - 10^{14}\ s^{-1}$ (20,21) und im kollisionsfreien Düsenstrahl von $A = 10^{10} - 10^{11}\ s^{-1}$ (28) angegeben.

V. Photochemische Eigenschaften von Diphenylpolyenen im adsorbierten Zustand

Die Diphenylpolyene zeigen in Lösung eine hohe, viskositätsabhängige photochemische Reaktivität. t-St hat in Methylcyclohexan-isohexan (MCH-IH) eine photochemische Quantenausbeute des 1. Reaktionsschrittes von ca. 0.5. Da dieser Schritt einer trans-cis Isomerisierung zugeschrieben wird, sollte eine Einschränkung der innermolekularen Beweglichkeit die photochemische Reaktivität stark reduzieren. Im folgenden soll am Beispiel von t-St und DPH der Einfluß der Adsorption auf Al_2O_3 auf die photochemische Reaktion dargestellt werden.

1. Photochemie von Stilben im Adsorbatkomplex

1.1. Reaktionsspektren

Die photochemische Reaktion eines fluoreszierenden Adsorbatkomplexes läßt sich durch die Aufnahme von Anregungs- und Emissionsreaktionsspektren spektral verfolgen. Dabei ist zu beachten, daß das Anregungslicht eine so niedrige Intensität hat, daß bei der Aufnahme der Spektren keine weitere photochemische Reaktion stattfindet.

Reaktion nach HV-Adsorption

Eine aus dem HV auf Al_2O_3 adsorbierte Probe von t-St wurde bei $30600cm^{-1}$ in der ansteigenden Flanke der Absorptionsbande bestrahlt (typische Bestrahlungsintensität: $2 \cdot 10^{-9}$ Einstein / $cm^2 \cdot sec$). Dabei entsteht ein neues fluoreszierendes Photoprodukt P_2. Die Bestrahlung wurde nicht bei $31100cm^{-1}$ im Maximum vorgenommen, da in der Flanke das Verhältnis der Absorptionen von c-St und P_2 zu Gunsten von t-St verschoben ist. Die Emissionsreaktionsspektren (Abb. 12) wurden bei

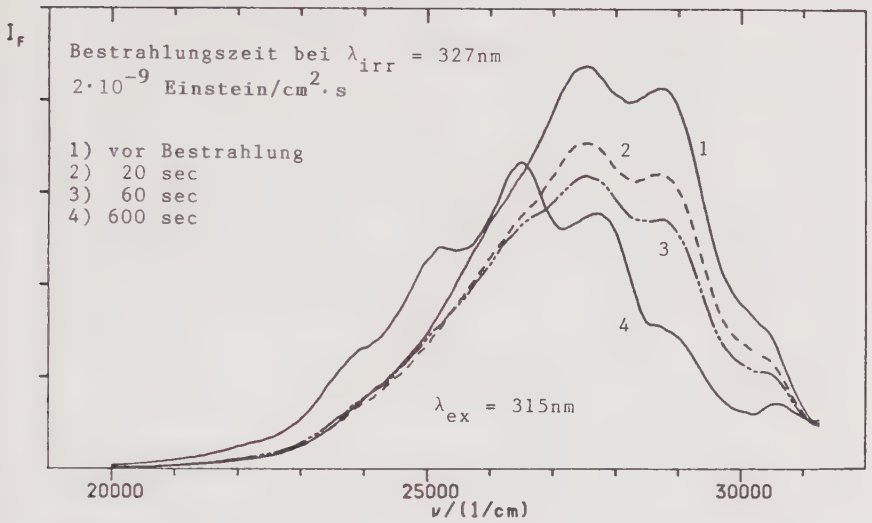
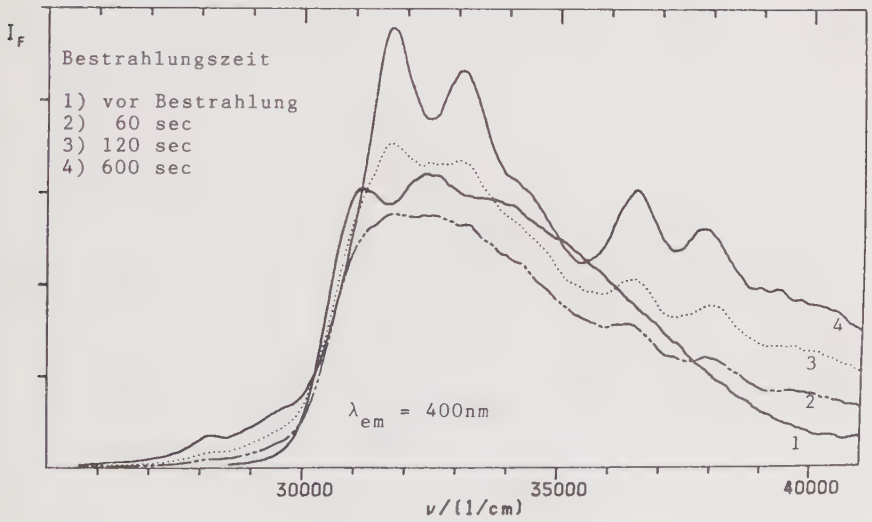


Abb. 12 Fluoreszenzreaktionsspektren von t-Stilben auf Al_2O_3

Abb. 13 Anregungsreaktionsspektren von t-Stilben auf Al_2O_3
λ_{irr} = 327nm $2 \cdot 10^{-9}$ Einstein/cm^2 · s



einer Anregung von 31700cm^{-1} (Anregungsmaximum von P_2) aufgenommen, die Anregungsreaktionsspektren (Abb. 13) bei einer Emission von 25000cm^{-1} (Emissionsintensität zu Gunsten von P_2 verschoben).
Nach einer Bestrahlungszeit von 20s ist eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität festzustellen. In den Emissionsreaktionsspektren ist die Entstehung eines fluoreszierenden Photoproduktes erst nach 2min deutlich zu erkennen. Die Anregungsreaktionsspektren lassen die Entstehung von P_2 schon nach 60s erkennen, wie der leichte Anstieg der Absorption zwischen 39000cm^{-1} und 41000cm^{-1} zeigt.

Die Entstehung des Photoproduktes P_2 kann auch in Emission schon nach kürzerer Bestrahlungszeit nachgewiesen werden, wenn man die unterschiedlichen Abklingzeiten von t-St und P_2 (siehe Kap. V.1.3.) berücksichtigt. Abb. 14 zeigt zeitaufgelöste Emissionsspektren im Vergleich zu einem stationären Spektrum von t-St nach kurzer (45s) Bestrahlungszeit.

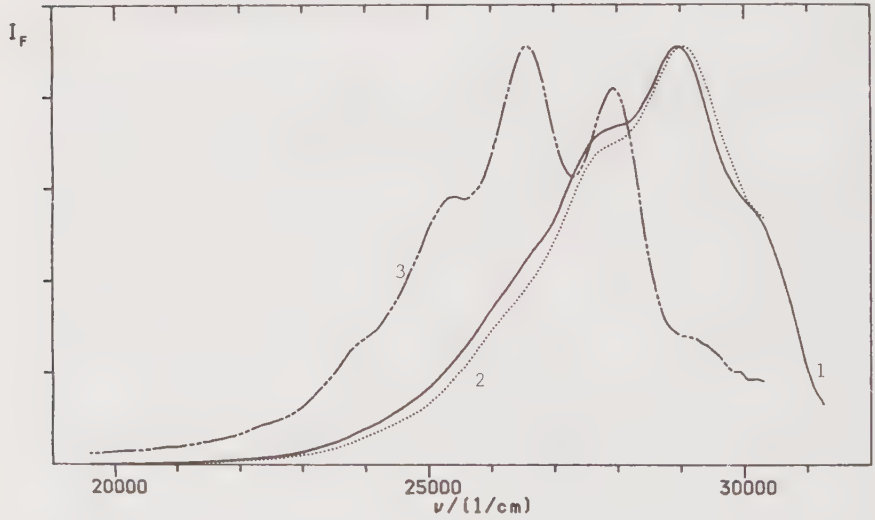


Abb. 14 Stationäres (1) und zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren von t-Stilben auf Al_2O_3 nach 45s Bestrahlung
λ_{irr} = 327nm, $2 \cdot 10^{-9}$ Einstein / cm^2 . s
Zeitfenster: (2) <2ns (3) >45s

Ein Spektrum, das mit einem Zeitfenster >50ns nach dem Anregungsblitz aufgenommen wurde, zeigt deutlich das Emissionsspektrum von Photoprodukt P_2, während das Spektrum mit einem Zeitfenster <2ns die t-St Emission zeigt. Im stationären Spektrum ist der photochemische Umsatz der Probe nur durch die leichte Rotverschiebung gegenüber dem zeitaufgelösten Spektrum (<2ns) zu erkennen.

Längere Bestrahlung führt zu einem weiteren hellblau emittierenden Photoprodukt (P_3). Dieses neue Produkt hat ein unstrukturiertes breitbandiges Anregungs- und Emissionsspektrum mit einem Anregungsmaximum bei ca. 27600cm^{-1} und einem Emissionsmaximum bei ca. 21300cm^{-1}. Die Bildung von P_3 kann durch einen Wechsel der Bestrahlungswellenlänge ins Absorptionsmaximum von c-St (36000cm^{-1}) beschleunigt werden. Dadurch ist auch indirekt die Bildung von c-St nachweisbar.

Eine genauere kinetische Untersuchung der Photoreaktion von t-St im Adsorbatkomplex nach HV- und Lösungsadsorption wird in Kap. V.1.2. beschrieben.

Reaktion nach Adsorption aus Lösung

Bestrahlt man t-St auf Al_2O_3 in Anwesenheit von n-Hexan bei 30000cm^{-1}, so nimmt die Fluoreszenzemission ab, ohne eine starke Veränderung des Fluoreszenzspektrums hervorzurufen. Lediglich eine leichte Verbreiterung und Verschiebung der Maxima sind feststellbar. Nur durch Bildung eines Differenzspektrums (Emission nach minus Emission vor Bestrahlung) kann gezeigt werden, daß geringe Mengen von Photoprodukt P_2 entstehen.
Deutlich zu sehen ist jedoch die hellblaue Emission bei 21100cm^{-1} (Abb. 15) von Photoprodukt P_3 mit Anregungsmaxima bei 25500cm^{-1} und 28000cm^{-1}. Im Gegensatz zur HV-Probe entsteht hier P_3 wesentlich schneller.

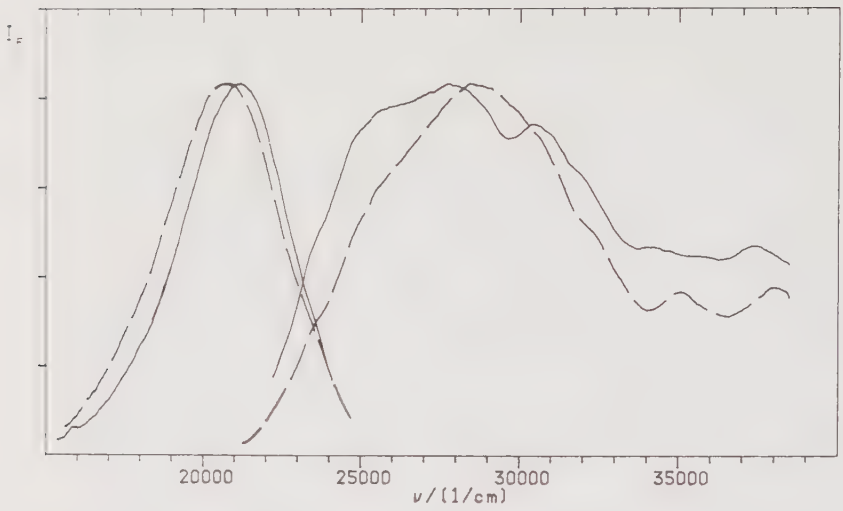


Abb. 15 Anregungs- und Fluoreszenzspektren von Photoprodukt P_3 auf Al_2O_3. Durchgezogene Linie: in Anwesenheit von n-Hexan (0.1 mg/g Al_2O_3), gestrichelte Linie: nach Abziehen des Lösungsmittels (0.5 mg/g Al_2O_3)

1.2. Kinetische Analyse der Reaktion nach HV-Adsorption

Zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeuten (siehe Kap. II.3.2.) der Photoreaktion von adsorbiertem t-St sind mehrere Messungen gleichzeitig durchgeführt worden:

1) Abnahme der Fluoreszenz von t-St ($30000cm^{-1}$)
2) Änderung des Reflexionssignals bei der Bestrahlungswellenlänge ($31000cm^{-1}$)
3) Änderung des Fluoreszenzsignals bei einer Wellenlänge der Produktemission ($25000cm^{-1}$)

Der Meßaufbau zur parallelen Messung von 1) - 3) ist in Kap. III.5. beschrieben.
Die Abnahme der Fluoreszenzintensität (Abb. 16, Kurve 1) wird nach einer schnellen Anfangssteigung immer geringer,

wobei der Kurvenverlauf stark von einem exponentiellen Verhalten abweicht (siehe Kap. II.3.).
Kurve 3 (Abb. 16) zeigt nach einer anfänglichen Abnahme (t-St Emission) eine deutliche Zunahme des Fluoreszenzsignals als Folge der ansteigenden Konzentration des Photoproduktes P_2 (siehe Fluoreszenzreaktionsspektren). Die Differenzkurve zwischen Kurve 3 und Kurve 1 ist in Kurve 4 dargestellt. Dieser Kurvenverlauf ist typisch für eine Folgereaktion.
Die Reflexionskurve bei der Bestrahlungswellenlänge (Abb. 16, Kurve 2) läuft gegen einen konstanten Wert, der deutlich kleiner als 1 ist. Dies bedeutet, daß auch die Photoprodukte bei der Bestrahlungswellenlänge absorbieren.

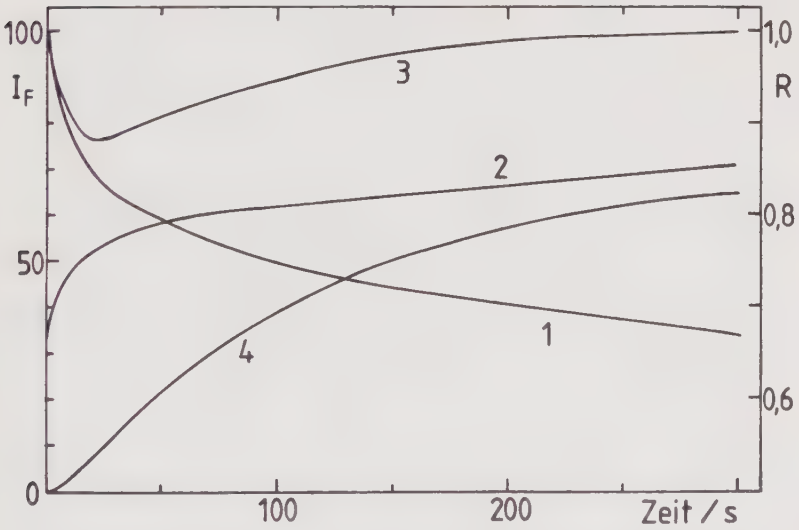
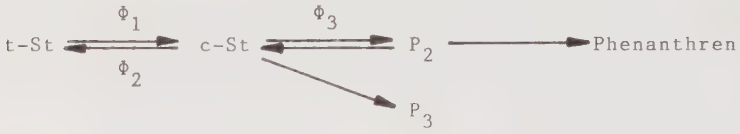


Abb. 16 Photochemische Reaktion von t-St auf Al_2O_3 (HV-Probe)
Kurve 1: Fluoreszenz bei 333nm
Kurve 2: Reflexion bei 315nm
Kurve 3: Fluoreszenz bei 400nm
Kurve 4: Differenzkurve (Kurve 3 - Kurve 1)
λ_{irr} = 315nm

Es liegt nahe, ein ähnliches Schema für die Photoreaktion von t-St wie in Lösung anzunehmen:



Das nicht fluoreszierende c-St hat ein Absorptionsmaximum bei 36000cm^{-1}. Wird die Photoreaktion bei 31000cm^{-1} unterbrochen und dafür bei 36000cm^{-1} eingestrahlt, so steigt sofort die Fluoreszenzintensität von t-St, aber auch von P_2 und P_3 an. c-St ist also Zwischenprodukt von t-St und P_2. Die Bildung von Phenanthren in Spuren ist durch Messung der Phosphoreszenzanregungs- und Emissionsspektren nachzuweisen.

Mit dem Modell der Lichtausbreitung in diffus streuenden Medien bei instationärer Verteilung eines Absorbers lassen sich nun durch Anpassung an die Meßkurven einzelne Quantenausbeuten berechnen, wenn die Absorptionskoeffizienten der Produkte bei der Bestrahlungswellenlänge bekannt sind (Tab. 5). Die Bildung von P_3 bei HV-Proben, sowie die Reaktion von P_2 finden im Vergleich zu den anderen Reaktionen in so geringem Ausmaß bei Bestrahlung im Absorptionsmaximum von t-St statt, daß diese Reaktionen bei der Berechnung der Quantenausbeuten nicht berücksichtigt werden.

Tab. 5 Quantenausbeuten für die Folgereaktion von t-St

Φ_1	Isomerisierung von	t-St → c-St	0.05 ± 0.02
Φ_2	Rückreaktion	c-St → t-St	0.4 ± 0.1
Φ_3	Folgereaktion	c-St → P_2	0.07 ± 0.02

Dies bedeutet, daß die trans-cis Isomerisierung von t-St im

Adsorbatkomplex gegenüber der Lösung (Φ_F = 0.5) erheblich eingeschränkt ist und die Quantenausbeute dieses Schrittes nur noch ca. 10% des in niedrigviskoser fluider Phase gefundenen Wertes beträgt. Die noch vorhandenen Bewegungsfreiheiten des Adsorbats und die geringe Adsorptionsenthalpie von 42 kJ/Mol (87) sprechen dafür, daß das in der Gasphase nicht ebene t-St Molekül auf einer vollständig hydroxylierten Al_2O_3-Oberfläche nicht eben adsorbiert ist, und so nicht das ganze Molekül mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt. Die Rückisomerisierung von cis nach trans ist mit einer Quantenausbeute von 0.4 gegenüber der fluiden Phase überhaupt nicht gehemmt.

1.3. Desaktivierung von Stilben im Adsorbatkomplex

Aus den photophysikalischen (Kap. IV.3) und photochemischen (Kap. V.1) Daten von t-St im adsorbierten Zustand läßt sich zumindest für den ersten Reaktionsschritt ein ähnliches Desaktivierungsschema wie für das Molekül in Lösung entwerfen. In Anlehnung an das Orlandi-Siebrand Modell zeigt Abb. 17 die Lage der für die Reaktion relevanten Energieniveaus in Abhängigkeit vom Torsionswinkel um die olefinische Doppelbindung. Die Adsorptionsenergie auf Al_2O_3 verschiebt dabei im Vergleich zur Lösung die Lage des Grundzustandsmaximums zu größeren, die Lage des Minimums im angeregten Zustand zu kleineren Winkeln.
Der angenommene Verlauf ergibt sich aus Werten der Adsorptionsenergie für trans- und cis-Stilben (87) und Überlegungen, wie das Molekül auf Grund geometrischer Veränderungen beim "Umklappen" um die Doppelbindung adsorbiert sein kann. Unter der Annahme, daß Internal Conversion und Inter-System-Crossing beim Desaktivierungsprozess eine untergeordnete Rolle spielen, werden ca. 50% der angeregten Moleküle im Adsorbatkomplex und ca. 90% in Lösung über den $^1p^*$-Zustand

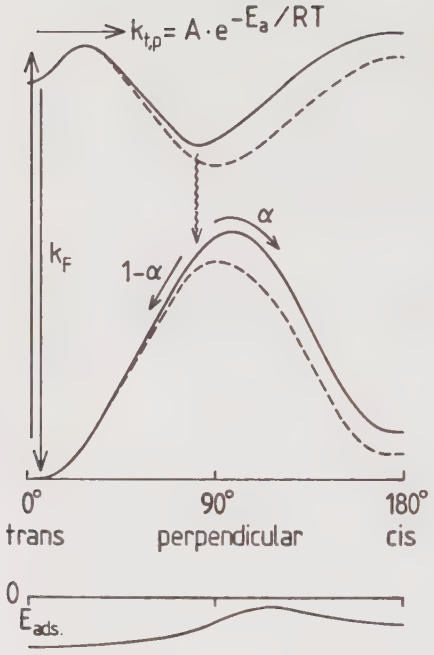


Abb. 17 Modifiziertes Orlandi-Siebrand Modell für adsorbiertes Stilben. Verschiebung der Maxima bzw. Minima der für die photochemische Reaktion wichtigen Energiehyperflächen aufgrund der Adsorptionsenergie E_{ads}

Tab. 6 Kinetische Konstanten und Quantenausbeuten (T = 300K) von Stilben im Adsorbatkomplex verglichen mit Lösungsdaten

	Al_2O_3	Lösung
Φ_F	0.45 ± 0.05	0.06 ± 0.02
τ_F	1.0 - 1.4 ns	50 - 130 ps
$\Phi_{t,c}$	0.05 ± 0.02	0.5 ± 0.05
$\Phi_{c,t}$	0.4 ± 0.1	0.35 ± 0.05
α	0.12 ± 0.05	0.55 ± 0.05
ΔE	6.4 kJ/Mol	8 - 16 kJ/Mol
A	$5 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^9$ s^{-1}	$10^{12} - 10^{13}$ s^{-1}

desaktiviert. Bei den gemessenen Werten für $\Phi_{t,c}$ ergeben sich damit für α (siehe Abb. 17) Werte von 0.12 auf Al_2O_3 bzw. 0.55 in Lösung. Der kleinere Wert für α und die höhere Rückisomerisierungsquantenausbeute $\Phi_{c,t}$ im Vergleich zur Lösung erklären sich aus der gegenläufigen Verschiebung der Energiehyperflächen auf Grund der Adsorptionsenergie.
Tab. 6 zeigt eine Zusammenfassung der gemessenen und berechneten Werte für die Desaktivierung von t-St auf Al_2O_3 im Vergleich zu Werten, wie sie in Lösung von verschiedenen Autoren bestimmt wurden.
Die erhebliche Einschränkung der Isomerisierungswahrscheinlichkeit und die gleichzeitige bedeutende Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer von t-St zeigt, daß die photochemische Reaktion die wesentliche Konkurrenzreaktion zur $S_1 \rightarrow S_0$ Fluoreszenz ist. Die in Kap. IV.3.2. nach Arrhenius berechneten Konstanten der Fluoreszenzlöschung entsprechen daher den Isomerisierungsraten von t-St im Adsorbatkomplex auf Al_2O_3.
Die relativ starke Beeinflußung des präexponentiellen Faktors durch die Adsorption bei fast gleichbleibender Aktivierungsenergie zeigt, daß keine zusätzliche Torsionsbarriere aufgebaut wird (ähnliche Aktivierungsenergie), aber die Besetzung der Torsionsschwingungszustände wegen der hohen Zustandsdichte niederenergetischer Schwingungen im Adsorbatkomplex weniger häufig ist (kleiner präexponentieller Faktor).

1.4. Analyse der Photoprodukte

In Anwesenheit von Sauerstoff bildet sich im adsorbierten Zustand auf Al_2O_3 (88) und SiO_2 wie in Lösung als Folgeprodukt der Isomerisierung Phenanthren. Die Spektren von Phenanthren adsorbiert auf Al_2O_3 (Abb. 18) unterscheiden sich jedoch erheblich von den P_2-Spektren. Unter Sauerstoffaus-

schluß sollte aber die Bildung von 4a,4b-Dihydrophenanthren als Produkt möglich sein. Dies soll im folgenden diskutiert werden.

Das Spektrum von P_2

Der energieärmste Absorptionsübergang (Tab. 7), aus dem das Molekül auch emittiert, ist ein symmetrieverbotener Übergang von geringer Intensität. Es kann sich nach dem für t-St möglichen Weg der photochemischen Reaktion (Abb. 19) nur um eine aromatische L_b-Bande oder einen polyenischen $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$ Übergang handeln. Das Band-Gap ist mit $350cm^{-1}$ für einen Aromaten ähnlich Phenanthren ($50cm^{-1}$) groß, im Vergleich zu den Diphenylpolyenen ($800\text{-}1000cm^{-1}$) klein. Werte der längerkettigen Polyene dagegen liegen in der gleichen Größenordnung, z.B. hat die Energielücke bei Octatetraen einen Wert von $200cm^{-1}$. Von anderen Polyenen liegen keine Werte über die $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ Absorption vor.

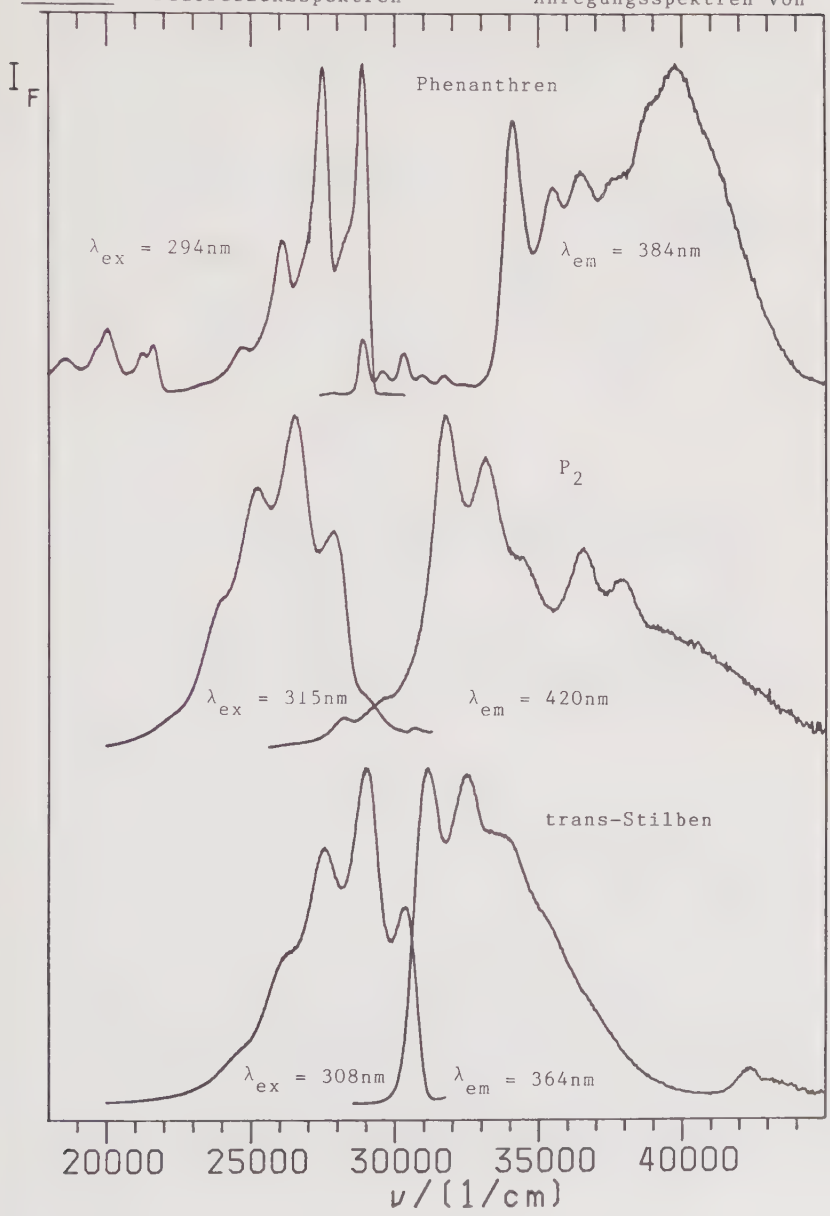
Tab. 7 Lage der Emissionsbanden von P_2

	HV-Probe	mit n-Hexan
ν_{0-0}	$27950cm^{-1}$	$27400cm^{-1}$
ν_{0-1}	$26600cm^{-1}$	$26100cm^{-1}$
ν_{0-2}	$25200cm^{-1}$	$24800cm^{-1}$

Lage der Absorptionsbanden von P_2

	ν_{0-0}	ν_{0-1}
$S_0 \rightarrow S_1$	$28300cm^{-1}$	
$S_0 \rightarrow S_2$	$31800cm^{-1}$	$33150cm^{-1}$
$S_0 \rightarrow S_3$	$36600cm^{-1}$	$37850cm^{-1}$

Abb. 18 Fluoreszenzspektren Anregungsspektren von



In Anwesenheit von n-Hexan ist das Emissionsspektrum von P_2 ca. $500cm^{-1}$ gegenüber der HV-Probe bathochrom verschoben. Diese Verschiebung ist deutlich geringer als bei t-St ($800cm^{-1}$), aber stärker als bei dem symmetrieverbotenen Emissionsübergang von DPH ($300cm^{-1}$).

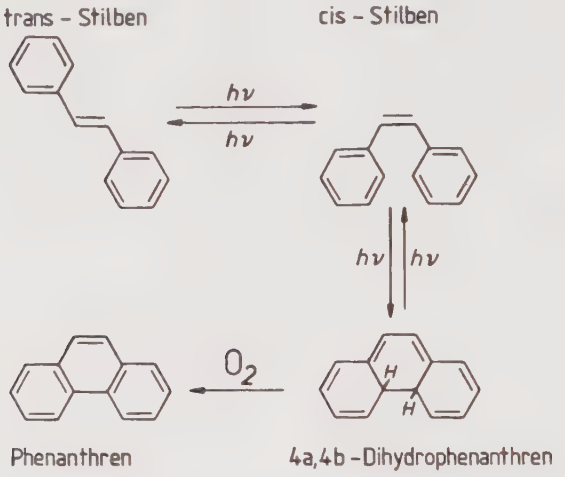


Abb. 19 Photochemischer Reaktionsweg von t-Stilben zu Phenanthren (Lösung)

Der Fluoreszenzdecay von P_2

Die Fluoreszenzlebensdauer von P_2 ist im Vergleich zu t-St deutlich verlängert. Sie ist nicht exponentiell und hat einen kürzeren Anteil von 30-40ns und einen längeren von ca. 60ns. Abb. 20 zeigt einen Vergleich der Decaykurve von P_2 mit t-St. Der sehr kurze Anteil am Anfang der P_2-Decaykurve (1-3ns) ist noch auf anwesende t-St Fluoreszenz zurückzuführen.

Die lange Abklingzeit von P_2 läßt sich auch wieder mit der

symmetrieverbotenen $2^1A_g \rightarrow 1^1A_g$ Emission der Polyene vergleichen, wie z.B. bei Octatetraen, das eine Lebensdauer bei 77K in n-Hexan von 110ns hat (2).

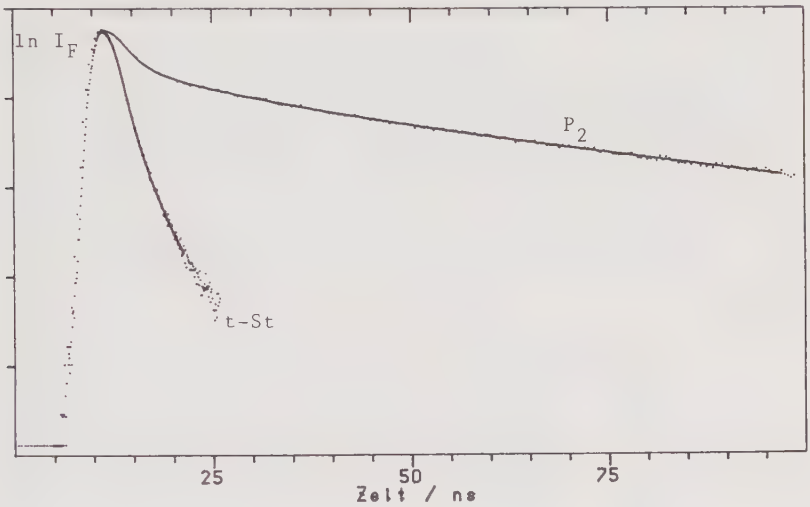


Abb. 20 Fluoreszenzabklingkurven (λ_{ex} = 313nm) von t-Stilben auf Al_2O_3 vor und nach der photochemischen Reaktion. Der langlebige Anteil stammt von Photoprodukt P_2.

Spekulation über P_2

Die Spektren und das Abklingverhalten von P_2 weisen typische Merkmale eines längerkettigen Polyenmoleküls auf. 4a,4b-Dihydrophenanthren (siehe Abb. 19) läßt sich mit einem mehrfach überbrückten cis-cis-trans-trans-cis-cis-Dodecahexaen vergleichen. Die Absorption des all-trans Dodecahexaen für den $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ Übergang liegt bei 21700cm^{-1} (89).

Wie man anhand einer Molekülstruktur zeigen kann, ist das Molekül in seiner überbrückten cis-trans Konfiguration nicht mehr eben. Dadurch kann das polyenische π-Elektronensystem stark gestört werden.

Es ist bekannt, daß die cis-Verbindungen der Diphenylpolyene (z.B. c-St oder DPH) kurzwellig verschobene Absorptionsban-

den zeigen. Die Störung des π-Systems auf Grund der Überbrückung und die mehrfach cis-Anordnung der Doppelbindungen könnte im adsorbierten Zustand durchaus das Fehlen der langwelligen Absorption erklären.
Vergleicht man das Anregungsspektrum von P_2 mit dem Absorptionsspektrum von 4a,4b-Dihydrophenanthren, wie es in Lösung (MCH-IH) gefunden wurde (90), so ist die Ähnlichkeit dieser Spektren deutlich, mit Ausnahme des Fehlens der langwelligen Absorption zwischen 400 und 500nm im Adsorbatkomplex (Abb. 21).

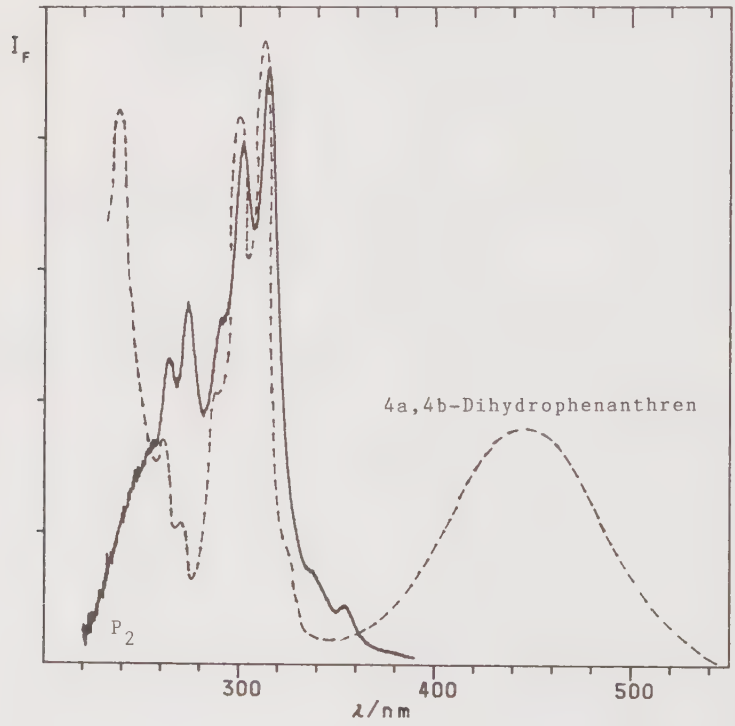


Abb. 21 Vergleich des Anregungsspektrums von P_2 auf Al_2O_3 mit einem Absorptionsspektrum von 4a,4b-Dihydrophenanthren in Lösung (90).

Dazu sind zwei Erklärungen möglich:

1) Im Adsorbatkomplex entsteht durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche eine andere Konfiguration des 4a,4b-Dihydrophenanthrens, die den langwelligen Absorptionsübergang nicht zeigt.

2) Die langwellige und schwache Absorption, die in Lösung gefunden wurde, gehört nicht zu 4a,4b-Dihydrophenanthren und wird dem Auftreten eines weiteren Photoproduktes zugeschrieben. Die breitbandige Absorption könnte dem Charge-Transfer-Übergang einer Molekülverbindung, die aus den verschiedenen Photoprodukten entstehen kann, zugeschrieben werden.

Das Spektrum von P_3

Das Emissionsspektrum von P_3 ist breitbandig und unstrukturiert. Die Lage des Maximums ist abhängig von der Präparation der Probe (Tab. 8).

Tab. 8 Lage der Emissionsmaxima von P_3 in Abhängigkeit von der Konzentration und der Probenherstellung

adsorbiert aus	HV	n-Hexan/ abgezogen	n-Hexan/ abgezogen
Konzentration	0.1 mg/g	0.1 mg/g	0.5 mg/g
Emissionsmax.	21300cm^{-1}	21100cm^{-1}	20700cm^{-1}

Ein Anregungs- und Emissionsspektrum von P_3 auf Al_2O_3 einer 0.5 mg/g Probe (Lösungsmittel abgezogen) sind schon zum Vergleich in Abb. 15 dargestellt. Das Anregungsspektrum zeigt bei 25500cm^{-1} und 28500cm^{-1} zwei neue Banden.

Das Abklingverhalten von P_3

Die Abklingzeit von P_3 ist gegenüber t-St (Abb. 22) verlängert. Die nicht-exponentielle Abklingkurve läßt sich mit Werten aus Tab. 9 anpassen. Eine längere Abklingzeit von mehr als 20ns tritt vor allem bei der HV-Probe auf. Dieser Anteil dürfte jedoch auf eine Überlagerung der Emission von Photoprodukt P_2 zurückzuführen sein.

Tab. 9 Abklingzeiten von Photoprodukt P_3

	Al_2O_3/n-Hexan	Al_2O_3/HV
τ_1	3.1 ns	2.5 ns
τ_2	8.2 ns	7.5 ns

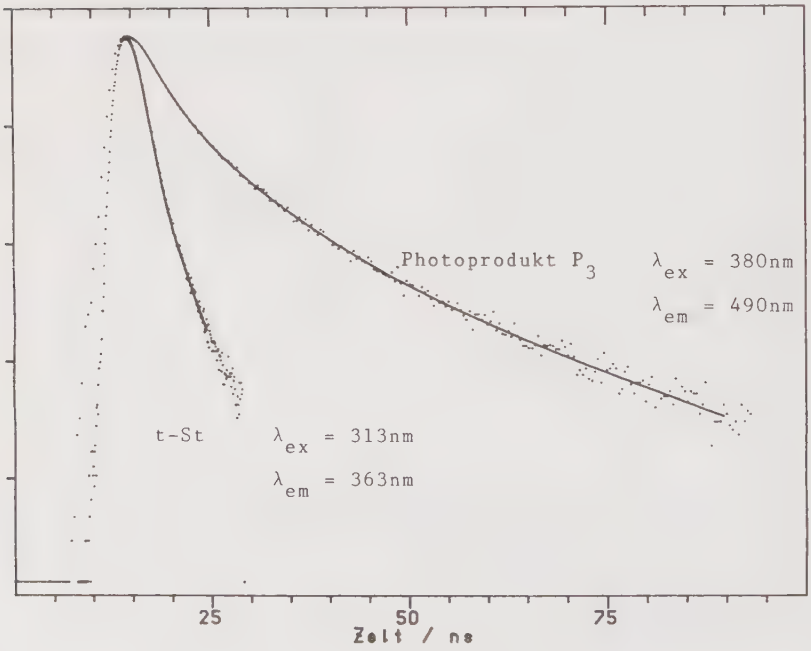


Abb. 22 Fluoreszenzabklingkurven von t-St und Photoprodukt P_3

Spekulation über P_3

Das Auftreten des Spektrums von P_3 wird vor allem durch drei Faktoren stark beeinflußt:

a) Konzentrationserhöhung von t-St verstärkt Bildung von P_3

b) Anwesenheit von Lösungsmittel fördert Bildung von P_3

c) Art der Adsorption (HV oder aus Lösung). Bei gleicher Konzentration entsteht P_3 nach HV-Adsorption langsamer

Die Konzentrationsabhängigkeit weist auf eine bimolekulare Bildung von P_3 hin. Zusätzlich ist bekannt, daß durch den schnelleren Adsorptionsvorgang beim Abziehen des Lösungsmittels eher Aggregate auf der Oberfläche entstehen als nach HV-Adsorption.
In Anwesenheit von n-Hexan besteht ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht, das stark zur Adsorption verschoben ist. Trotzdem ist die Anzahl der gelösten Moleküle ausreichend für eine Aggregatbildung.
Die Anregungs- und Emissionsspektren von P_3 werden auf Grund der obengenannten Eigenschaften als CT-Spektren eines Molekülkomplexes interpretiert, der aus c-St und/oder dessen Folgeprodukten gebildet wird.

2. Photochemie von DPH im Adsorbatkomplex

2.1. Reaktionsspektren

Die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren des adsorbierten DPH nehmen bei der photochemischen Reaktion von DPH (Bestrahlung bei 365nm, $4.5 \cdot 10^{-9}$ Einstein / $cm^2 \cdot sec$) an Intensität ab, ohne die Lage oder Form ihrer Banden zu ändern. Es entsteht kein fluoreszierendes Photoprodukt. Es wurden die Reflexionsreaktionsspektren nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten aufgenommen (siehe Kap. III.4. über die Meßtechnik von Reflexionsspektren stark fluoreszierender Proben). Abb. 23 zeigt die Reflexionsreaktionsspektren einer

aus n-Hexan adsorbierten Probe von DPH auf Al_2O_3.
Die Änderungen der Absorption von DPH bei der photochemischen Reaktion sind ähnlich denen, wie sie in Lösung gefunden werden (91). Bei Abnahme des Absorptionsmaximums von DPH entsteht eine neue Absorption im Bereich von 33000cm^{-1} - 40000cm^{-1}. Die Zunahme der Absorption auf der langwelligen Seite des DPH Spektrums ist in Lösung nicht zu finden. Diese langwellige Absorption könnte eine photochemische Aggregatbildung auf der Oberfläche anzeigen (siehe t-St adsorbiert aus Lösung).

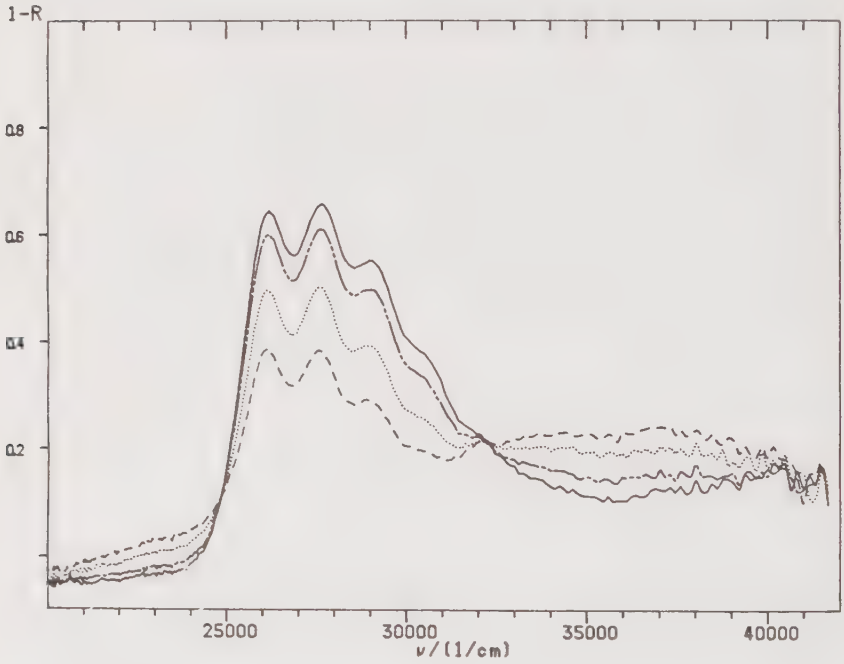


Abb. 23 Reflexionsreaktionsspektren von DPH auf Al_2O_3 in Anwesenheit von n-Hexan
Bestrahlung bei λ_{irr} = 365nm

2.2. Kinetik und Quantenausbeute der Photoreaktion

Da kein fluoreszierendes Photoprodukt bei der Reaktion von DPH auf Al_2O_3 entsteht, wurden nur die Reflexionsänderungen bei der Bestrahlungswellenlänge und die Abnahme der Fluoreszenzintensität während der Reaktion aufgenommen. Es wurden drei Proben von DPH untersucht: Adsorbat aus dem HV, Adsorbat aus n-Hexan und DPH in Ethanol bei Anwesenheit von Al_2O_3. Letztere Probe wurde vermessen, da DPH aus Ethanol nicht auf die Oberfläche adsorbiert wird (siehe Kap. IV.2.2.) und so einen Vergleich zu Quantenausbeuten in Lösung, gemessen unter den optischen Bedingungen der Reflexion, bieten kann.

Die Photoreaktion von DPH auf Al_2O_3 wurde mit folgendem Reaktionsschema angepaßt:

all-trans DPH $\longrightarrow$ verschiedene cis-DPH Photoprodukte

Mit der Anpassung an die Meßkurven ergaben sich die in Tab. 10 zusammengefaßten Werte für die photochemischen Quantenausbeuten.

Tab. 10 Photochemische Quantenausbeuten von DPH

DPH/Al_2O_3/HV/100°C	0.0005 ± 0.0002
DPH/Al_2O_3/n-Hexan	0.0008 ± 0.0003
DPH/Al_2O_3/Ethanol	0.18 ± 0.05
DPH/Al_2O_3/Methanol	0.17 ± 0.05

VI. Adsorption von Stilben auf höher aktiviertes Al_2O_3

1. Spektren

Adsorbiert man t-St auf Al_2O_3, das bei 300°C oder 600°C aktiviert wurde, so findet man neue breitbandige Anregungs- und Emissionsspektren, die im Vergleich zu den Molekülspektren deutlich rot verschoben sind (Abb. 24). Die 300°C-Probe zeigt außerdem noch die Spektren des physisorbierten Moleküls (siehe Kap. IV.3.1.). Das Emissionsspektrum hat ein Maximum bei 23750cm^{-1} und eine Schulter bei 21700cm^{-1}. Die breitbandigen Spektren werden dem Singulett-Charge-Transfer- (S_{CT}-) Übergang des Adsorbatkomplexes von t-St mit Lewis-aciden Zentren der Oberfläche zugeschrieben (siehe Kap. II.4.). Die Übergangsenergie des S_{CT} (ν_{0-0}) hängt für Aromaten auf Al_2O_3 linear vom Ionisierungspotential des jeweiligen Moleküls ab (92). Auch der 0-0 - Übergang der breitbandigen Spektren von t-St läßt sich in dieses Schema einordnen (Abb. 25).

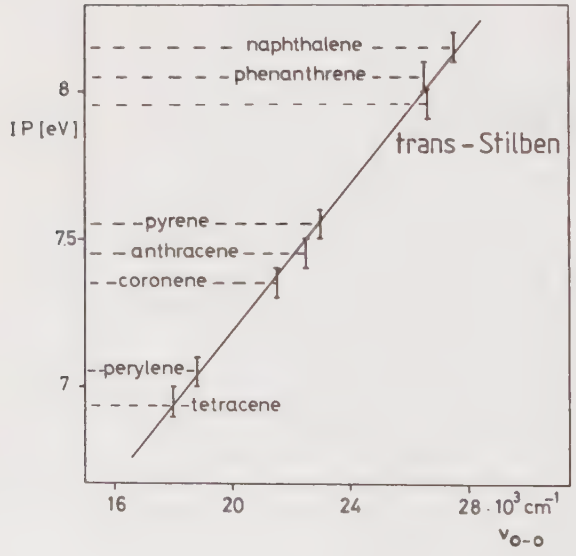


Abb. 25

Zusammenhang zwischen Ionisierungspotential und der Übergangsenergie (ν_{0-0}) von EDA-Komplexen adsorbierter Moleküle mit π-Elektronensystem

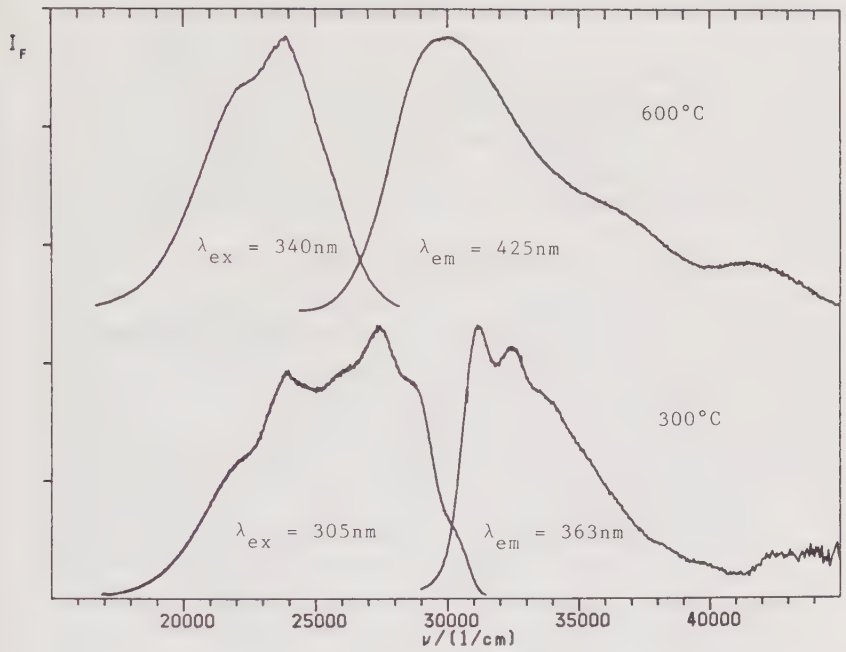


Abb. 24 Anregungs- und Fluoreszenzspektrum von t-Stilben auf Al_2O_3, aktiviert bei 300°C und 600°C

2. Abklingzeiten

Die Fluoreszenzabklingkurven des CT-Komplexes von t-St auf Al_2O_3 zeigen ein nicht-exponentielles Verhalten, das gegenüber der Molekülemission (1.1ns) deutlich verlängert ist. Abkühlen bis auf 50K hat einen geringen Einfluß auf das Abklingverhalten. Der aus der Summe von Exponentialfunktionen gemittelte Wert der Fluoreszenzlebensdauer ändert sich von 3.6ns bei RT auf 3.9ns bei 50K.

3. Photochemisches Verhalten des CT-Komplexes

Bestrahlung bei 29400cm^{-1} führt zu einer Abnahme der breitbandigen Emission des CT-Komplexes. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ca. dreimal langsamer als bei dem physisorbierten t-St Molekül. Dies bedeutet, daß das Molekül trotz der Stabilisierung durch die Chemisorption photochemisch reaktiv bleibt.

Die photochemische Quantenausbeute für die Reaktion des CT-Komplexes von t-St auf Al_2O_3 läßt sich nicht angeben, da weder der Extinktionskoeffizient des CT-Komplexes noch ein möglicher Reaktionsmechanismus bekannt sind.

VII. Transienten-Absorptionsmessungen bei adsorbierten Diphenylpolyenen

Die Transienten-Absorptionsspektren (TAS) können wichtige Information über die Desaktivierung des angeregten Zustandes eines Moleküls geben. Es wurden daher einige der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Proben auf ihre TAS untersucht.

1. Transienten-Absorption von DPH

Die TAS von DPH auf SiO_2/HV, Al_2O_3/HV, Al_2O_3/n-Hexan und Al_2O_3/Ethanol sind nach Anregung bei 354nm in Abb. 26 dargestellt. Eine breite "blaue" Absorptionsbande liegt zwischen 420 und 500nm mit einem Maximum bei 430-450nm und einer Schulter oder einem zweiten Maximum bei 475-495nm.
Eine weitere, vor allem in Anwesenheit von Lösungsmittel weniger intensive "rote" Absorption ist bei 600nm zu sehen. Das Abklingverhalten der beiden Banden unterscheidet sich stark. Nach 500µs ist die "blaue" Absorption verschwunden, während die "rote" Bande noch über 50% ihrer anfänglichen Intensität besitzt (Abb. 27). Beide Absorptionsbanden klingen nicht-exponentiell ab. Die "rote" Absorption läßt sich vom Mikrosekunden- bis in den Sekundenbereich (Abb. 28) verfolgen. Die Anfangssteigung der Abklingkurve der 440nm Absorption entspricht einer Abklingzeit von 2.0 - 2.5µs. Der Hauptanteil der Bande bei 600nm klingt im Millisekundenbereich ab (2.0 ± 0.5ms), wenn das Molekül adsorbiert ist. In Anwesenheit von Ethanol verkürzt sich dieser Anteil auf 7 ± 1 µs.

Das unterschiedliche Abklingverhalten der Absorptionsbanden zeigt, daß verschiedene Transienten auf der Oberfläche gebildet werden. Die "blaue" Absorption wird der Triplett-Triplett-Absorption (TTA) des Adsorbatkomplexes von DPH zugeschrieben. Das Maximum bei 440nm entspricht der TTA in

Lösung (λ_{max} = 425nm, (93-95)).
Die "rote" Bande bei 600nm ist keine TTA. Diese Absorption wurde auch von Görner (93) in Acetonitril gefunden. Die Triplettnatur konnte ausgeschlossen werden, da ein Löschen mit Sauerstoff nicht möglich war. In Cyclohexan und Benzol (93) wurde die Bande nicht gefunden. Eine Interpretation der "roten" Absorption wird in Zusammenhang mit TAS von t-St und DPB in Abschnitt VII.3. gegeben.

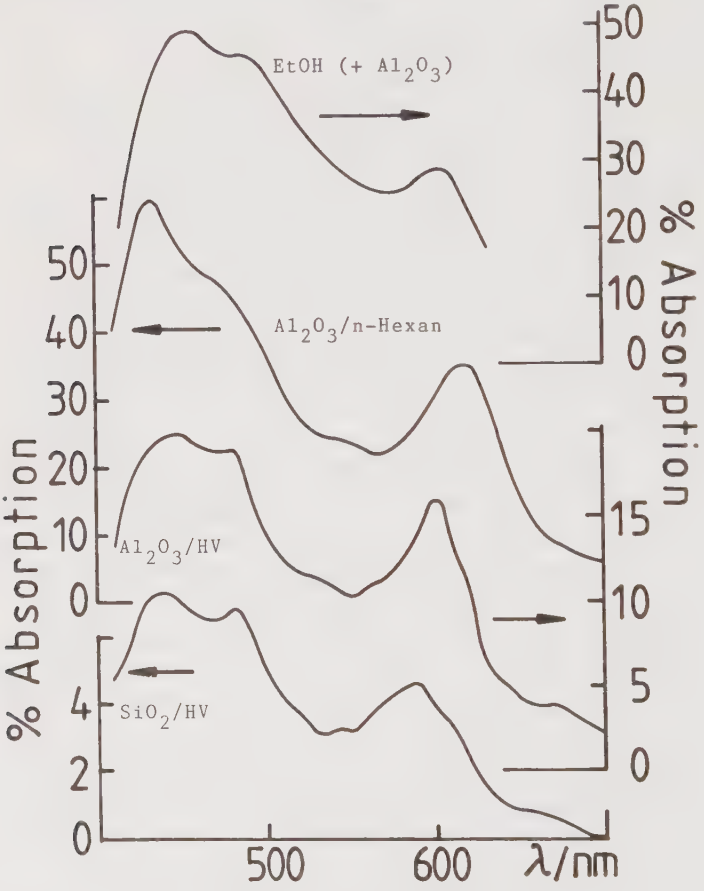


Abb. 26 Transientenabsorptionsspektren von DPH in verschiedener Umgebung
Laseranregung bei 354nm

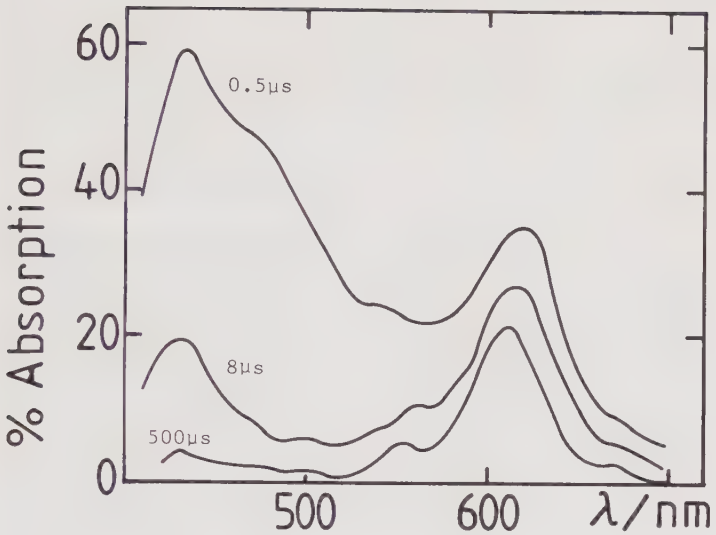


Abb. 27 Zeitabhängigkeit der Transientenabsorption von DPH auf Al_2O_3 in Anwesenheit von n-Hexan
Laseranregung: 354nm

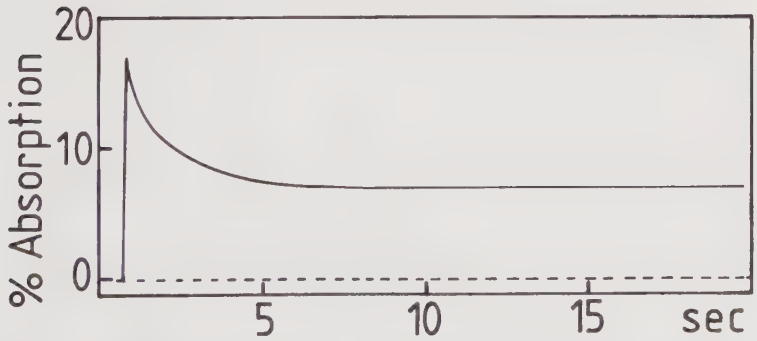


Abb. 28 Langzeitverlauf der Transientenabsorption von DPH auf Al_2O_3 (HV) bei 590nm, Laseranregung: 354nm

2. Transienten-Absorption von t-St und DPB

Auf Grund der geringen Laser-Intensität bei 266nm, verbunden mit einem zu kleinen Extinktionskoeffizienten von t-St bei dieser Wellenlänge, ergab die Probe mit physisorbiertem t-St kein ausreichendes Transienten-Absorptionssignal. Die folgenden Ergebnisse für t-St beziehen sich daher nur auf die CT-Bande der 300°C aktivierten Probe.

Der t-St CT-Komplex und physisorbiertes DPB auf Al_2O_3 zeigen nach Anregung bei 354nm Transientenabsorptionsspektren, die im ms-Bereich abklingen (Abb. 29). Die entsprechende Absorption von DPH ist ebenfalls in Abb. 29 dargestellt. Die Absorptionsmaxima liegen bei 475nm für t-St und ca. 540nm für DPB. Mit zunehmender Länge der Polyenkette werden die Transienten-Spektren rot verschoben.

Die nicht-exponentielle Abklingkurve besitzt eine Steigung im ms-Bereich, die einer Lebensdauer von 2.0 ± 0.5ms entspricht (vgl. "rote" Absorption von DPH).

Auf Grund der Abklingzeiten und der Lage der Spektren können diese Transienten wie bei DPH nicht der TTA der adsorbierten Moleküle zugeschrieben werden.

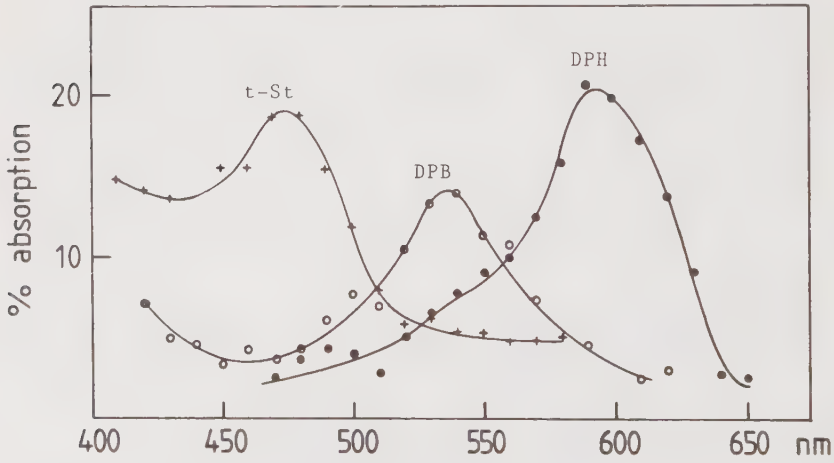


Abb. 29 Transientenabsorptionsspektren, aufgenommen im ms-Bereich, Laseranregung: 354nm

Die TTA-Spektren von t-St und DPB konnten nicht nachgewiesen werden, da die TTA dieser Moleküle unter 400nm liegt (t-St: 380nm (97) und 360nm (96), DPB: 390nm (93)) und mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nur bei Wellenlängen >400nm gemessen werden konnte.

3. Interpretation der TAS im ms-Bereich

t-St kann in verschiedenen Lösungsmitteln mit Fumaronitril einen CT-Komplex bilden, der nach Laser-Anregung (355nm) ein TAS zeigt, das dem Kationenradikal von t-St ($t\text{-}St^+$) zugeschrieben wird (98). Das intensivste Absorptionsmaximum des $t\text{-}St^+$ liegt bei 478nm, also fast energiegleich mit dem Anionradikal $t\text{-}St^-$ (99). Das $t\text{-}St^+$-Spektrum stimmt in Lage und Form gut mit dem TAS des CT-Komplexes von t-St auf Al_2O_3 (Abb. 29) überein. Da die Lewis-aciden Zentren des Al_2O_3 als Elektronenakzeptoren fungieren, ist eine Radikalbildung durch Übergang eines Elektrons auf die Oberfläche leicht möglich.
Während die Abklingzeit in Lösung im ns-Bereich liegt (98), ist das langsame Abklingen der $t\text{-}St^+$-Absorption durch eine behinderte Rekombinationsmöglichkeit zu erklären, da die laterale Diffusion auf der Al_2O_3-Oberfläche weitgehend eingeschränkt ist und das Elektron auf der Oberfläche getrappt werden kann.

Wie die Bildung des EDA-Komplexes hängt auch die Radikalbildung vom Ionisierungspotential (IP) des jeweiligen Moleküls ab. Tab. 11 zeigt die Ionisierungspotentiale (100), die Lage der Absorptionsmaxima der TAS (Abb. 29) und die jeweiligen Energiedifferenzen ΔE zwischen den Molekülen.
Die Differenz ΔE der Maxima der TAS und die Differenz der Ionisierungspotentiale von DPB und DPH stimmen gut überein, die Differenz der Energien der IP von t-St und DPB ist etwas größer als bei der Transientenabsorption. Aufgrund der Ähn-

lichkeiten in den Energiedifferenzen kann angenommen werden, daß es sich bei den TAS von DPB und DPH (Abb. 29) um Kationradikalspektren wie bei t-St handelt.

Tab. 11 Ionisierungspotential und Transientenabsorptions-Maxima von t-St, DPB und DPH im ms-Bereich

	Ionisierungspotential		ΔE	Maxima der TAS	ΔE
t-St	7.94 eV	64040cm^{-1}	3060cm^{-1}	21050cm^{-1}	2500cm^{-1}
DPB	7.56 eV	60980cm^{-1}	1860cm^{-1}	18550cm^{-1}	1750cm^{-1}
DPH	7.33 eV	59120cm^{-1}		16800cm^{-1}	

VIII. Photophysikalisches und photochemisches Verhalten von Tri- und Tetraphenylethen adsorbiert auf Al_2O_3

1. Spektren und Abklingzeiten

Die Fluoreszenzquantenausbeute von Tri- (TRPE) und Tetraphenylethen (TEPE) ist im adsorbierten Zustand bei Raumtemperatur klein, so daß es nicht möglich ist, ohne photochemische Zersetzung der Probe Anregungs- und Emissionsspektren aufzunehmen. Die photochemische Umwandlung der TRPE- und TEPE-Adsorbate läßt sich durch Abkühlen unterbinden. Abb. 30 zeigt die Tieftemperaturspektren (ca. 50K) von TRPE und TEPE. Die TEPE- sind gegenüber den TRPE- und t-St-Spektren (Emissionsspektren siehe Abb. 34) bathochrom verschoben.

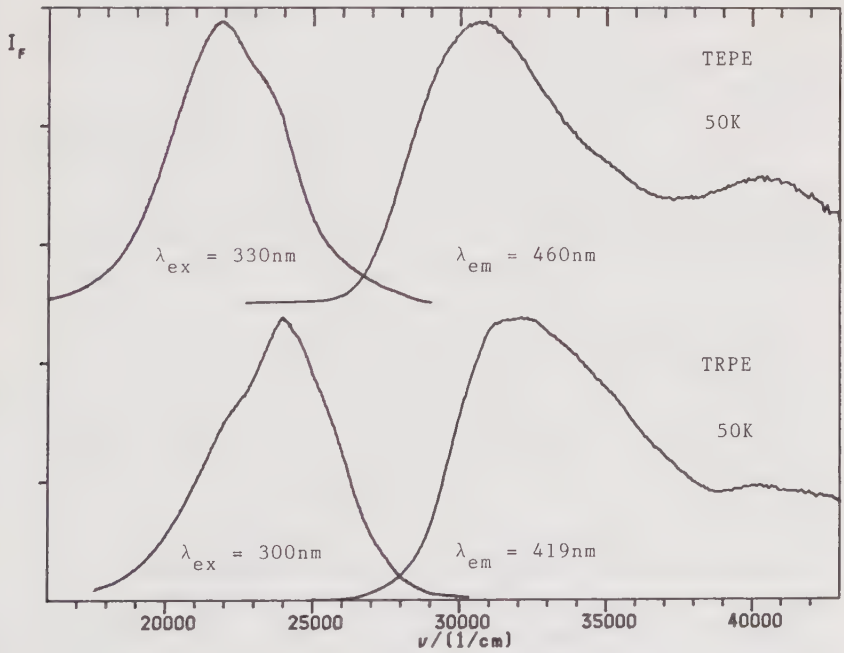


Abb. 30 Anregungs- und Fluoreszenzspektren von Tri- (TRPE) und Tetra- (TEPE) Phenylethen auf Al_2O_3

Die Abklingzeiten von TRPE und TEPE sind wellenlängenabhängig. Die mittleren Lebensdauern sind in Tab. 12 dargestellt.

Tab. 12 Mittlere Fluoreszenzabklingzeiten von TRPE (Anregung: 316nm) und TEPE (Anregung: 320nm)

	TRPE	
Emission:	431nm	490nm
	5.00 ± 0.1	5.50 ± 0.1 ns

	TEPE			
Emission:	410nm	450nm	470nm	510nm
	5.2 ± 0.2	6.0 ± 0.1	6.5 ± 0.1	7.3 ± 0.1 ns

Keine der Abklingkurven läßt sich einfach-exponentiell anpassen. In den meisten Fällen ist aber ein Fit mit einer Summe von zwei Exponentialfunktionen ausreichend.
Um diese Werte interpretieren zu können, ist zuerst ein Vergleich mit spektroskopischen Ergebnissen für TEPE und TRPE in verschiedenen Lösungsmitteln notwendig. In Lösung sind die Fluoreszenzquantenausbeuten beider Moleküle stark viskositätsabhängig und sinken bei RT in MCH-IH weit unter 1% (101).
Mit zeitaufgelöster Transienten- (102), Fluoreszenz- (103) und Multiphotonenionisationsspektroskopie (104) konnte gezeigt werden, daß in den ersten 10ps nach der Anregung von TEPE ein schneller Relaxationsprozeß entlang der Reaktionskoordinate des angeregten Singulett-Zustandes abläuft, der einer Twist-Bewegung um die ethylenische Bindung zugeschrieben wird. Diese Bewegung wird bei tiefen Temperaturen <90K eingefroren. Es ergibt sich dann eine Fluoreszenzabklingzeit von 3ns (102) bzw. 5ns (103).
Abhängig von der Temperatur bzw. der damit verbundenen Viskositätsänderung (4K - 160K) verschiebt sich in Lösung (3-

Methylpentan (103)) das Emissionsspektrum von TEPE bathochrom. Diese rotverschobenen Spektren werden der Emission zweier verschiedener im ps-Bereich relaxierender Zustände (s.o.) auf der S_1-Reaktionskoordinate zugeschrieben (103).

Auf der Oberfläche ist weder bei TEPE noch bei TRPE bis 170K eine langwellige Emission zu finden. Die Spektren der adsorbierten Spezies stimmen in ihrer Lage mit den Tieftemperaturemissionsspektren, die in Lösung gefunden werden, überein. Eine schnelle Relaxation auf Grund einer Bewegung um die ethylenische Doppelbindung kann also im Adsorbatkomplex nicht stattfinden.
Die Änderung der Fluoreszenzlebensdauer im ns-Bereich in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge deutet eher auf leicht unterschiedliche Adsorbatkomplexe hin, die eine jeweils verschiedene Umorientierung der angeregten Moleküle im S_1-Zustand ermöglichen.

2. Photochemisches Verhalten

In Lösung ist die Bildung der Cyclisierungsprodukte wie bei Stilben für TRPE und TEPE umstritten, im Adsorbatkomplex auf Al_2O_3 konnten sie jedoch nachgewiesen werden (87). Dies, so wird vermutet (87), liegt daran, daß die Moleküle auf der Oberfläche eine Konfiguration annehmen, die mehr planar ist als in Lösung. Theoretischen Berechnungen zufolge ist nämlich die ethylenische Bindung für TEPE im Grundzustand 13° gewinkelt und die Phenylringe bilden jeweils einen Winkel von 45° mit der zentralen Achse (Kristallstruktur: 48°, (105)).
Die im Kap. VIII.1. vorgestellten Adsorbatkomplexe zeigen bei RT eine starke photochemische Reaktivität, wenn man in das jeweilige Maximum der Absorption von TRPE oder TEPE einstrahlt. Bei dieser Reaktion entsteht ein fluoreszierendes Photoprodukt. Abb. 31 zeigt die photochemische Reaktions-

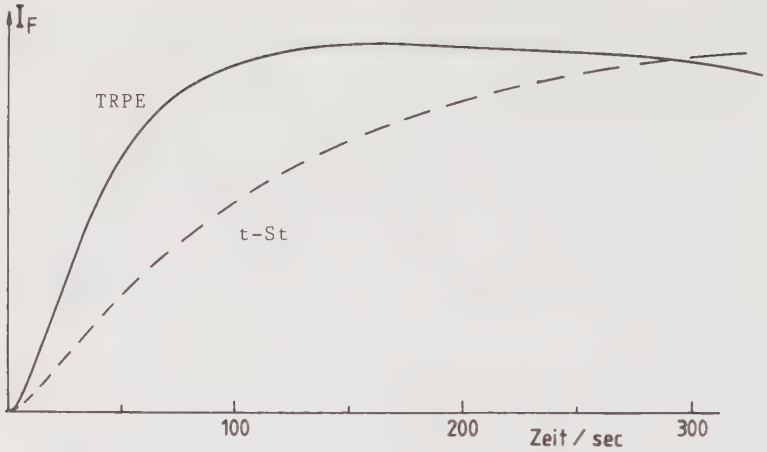


Abb. 31 Photochemische Reaktion von TRPE auf Al_2O_3
λ_{irr} = 320nm, λ_{Em} = 392nm
Zum Vergleich ist die Entstehung von Folgeprodukt P_2 von t-St dargestellt (siehe Abb. 16)

kurve für TRPE im Vergleich zur Entstehung des Folgeprodukts der t-St Isomerisierungsreaktion (vgl. Kap. V.1.2.). Die Reaktionen von TRPE und TEPE (o.Abb.) zeigen das typische Verhalten einer Folgereaktion. Dies bedeutet, daß der möglichen Cyclisierungsreaktion (s.u.) erst eine Umlagerung auf der Oberfläche vorausgehen muß, da die Moleküle auf Grund ihrer Struktur in der Gasphase vermutlich nicht planar adsorbiert werden. Dies drückt sich auch in der niedrigeren Adsorptionsenthalpie von TEPE (ca. 30 kcal/Mol) im Vergleich zu t-St aus (87).

Einen weiteren Hinweis auf die Ähnlichkeit der Photoprodukte von TRPE und TEPE mit P_2 geben die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren sowie die Fluoreszenzabklingzeit der Photoprodukte. Abb. 32 zeigt als Beispiel die Spektren des TRPE-Photoproduktes. Wie Photoprodukt P_2 von t-St ist dem Anregungsmaximum des TRPE-Produktes bei 31300cm^{-1} ein Übergang mit kleinerem Absorptionskoeffizient vorgelagert, aus

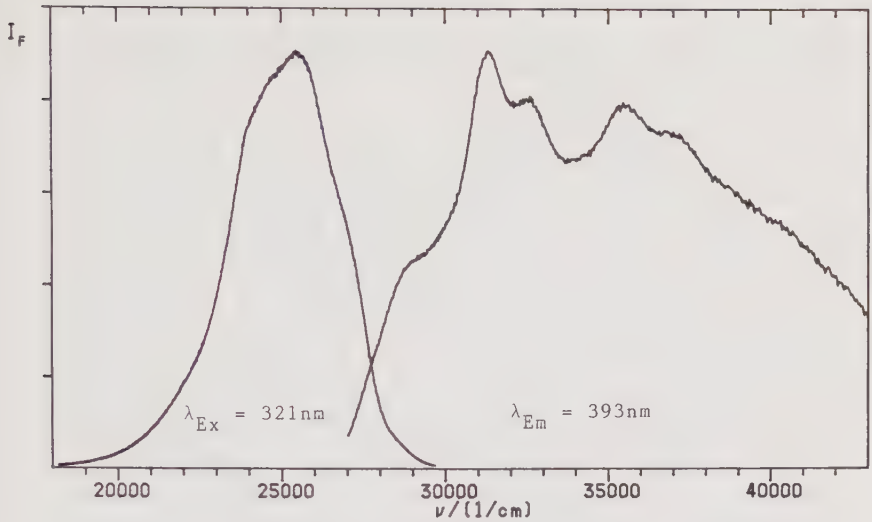
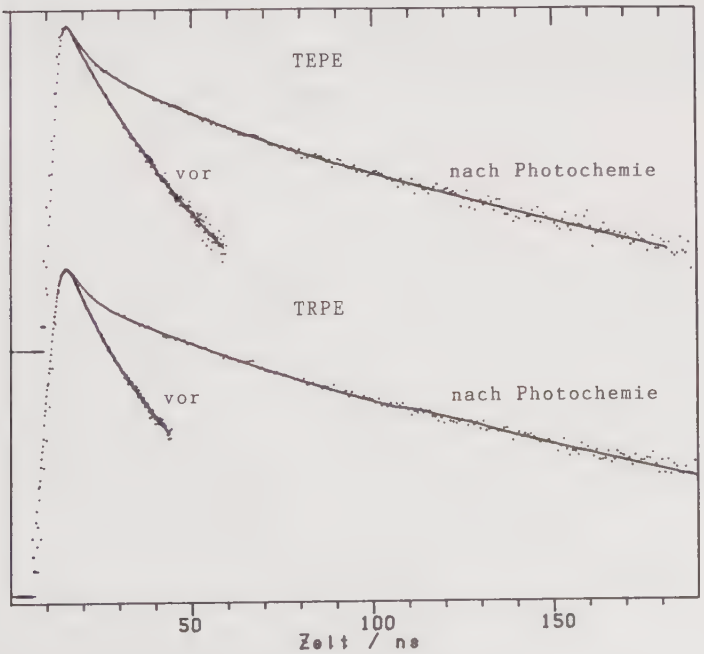


Abb. 32 Anregungs- und Fluoreszenzspektrum von TRPE nach der photochemischen Reaktion

Abb. 33 Fluoreszenzabklingkurven von TRPE und TEPE vor und nach der photochemischen Reaktion



dem die Emission stattfindet. Auch die übrige Struktur dieses Spektrums weist eine große Ähnlichkeit mit dem Anregungsspektrum von P_2 auf.
Die langen Fluoreszenzabklingzeiten der Photoprodukte von TRPE (ca. 45ns) und TEPE (ca. 40ns) weisen ebenso wie bei P_2 auf einen symmetrieverbotenen Übergang hin. Abb. 33 zeigt die Abklingkurven der Photoprodukte im Vergleich zur Ausgangssubstanz. Da auf Al_2O_3 die Bildung der Cyclisierungsprodukte erwartet wurde, sind diese Ergebnisse ein zusätzlicher Hinweis für die Ähnlichkeit von Photoprodukt P_2 mit 4-a,b-Dihydrophenanthren.
Das jeweilige von t-St, TRPE oder TEPE gebildete Dihydroprodukt kann einem Dodecahexaen oder phenylsubstituierten Dodecahexaen ähnlich sein (siehe Kap. V.1.4.). Die Elektronenzustände der Phenylringe bei den TRPE- und TEPE-Produkten können vollständig vom polyenischen π-Elektronensystem entkoppelt sein. Dies sollte eine ähnliche Lage der Anregungs- und Emissionsspektren der Produkte zur Folge haben, wobei die Schwingungsstruktur im Fall der phenylsubstituierten Produkte aufgrund der Rotation der Phenylgruppen verwischt wird. Dies ist in Abb. 34 veranschaulicht. Während sich die Emissionsspektren mit höherer Substituierung des Ethens mit Phenylgruppen langwellig verschieben, haben die entsprechenden Produktspektren eine fast identische Lage.

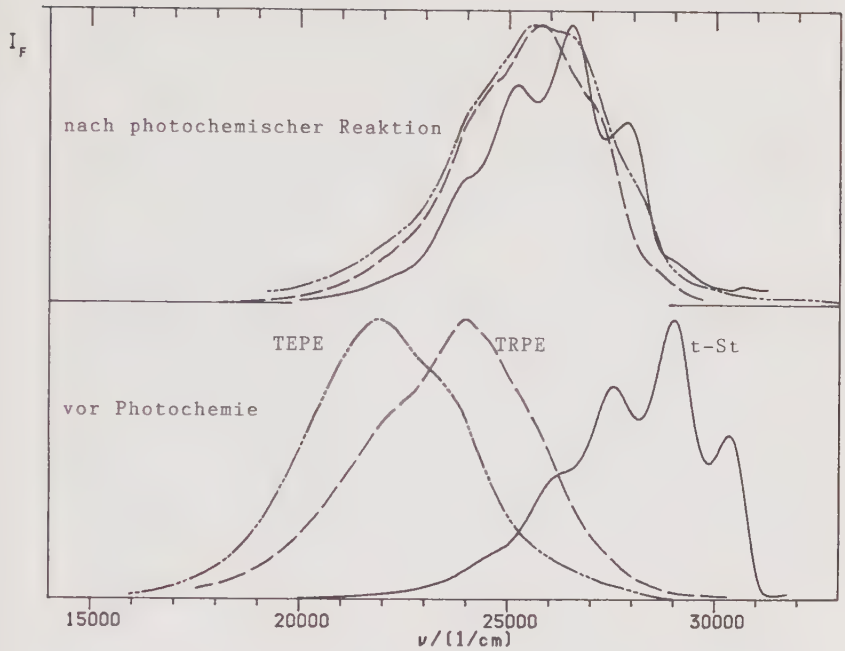


Abb. 34 Fluoreszenzspektren von t-St, TRPE und TEPE auf Al_2O_3 vor und nach der photochemischen Reaktion

IX. Adsorption von trans-Stilben und DPH auf ThO_2

Der Schweratomeffekt erhöht die Spin-Bahn-Kopplung und kann damit je nach Lage der angeregten elektronischen Singulett- und Triplettniveaus entscheidenden Einfluß auf das Intersystem-Crossing (ISC) haben. So erhöht sich die ISC-Quantenausbeute von t-St durch Schweratomsubstituierung (trans-4-Bromostilben) von ca. 0.5% auf über 20% in verschiedenen Lösungsmitteln (97,106).
Adsorption auf ThO_2 sollte ebenso durch den Einfluß des Schweratomeffekts der Umgebung auf die Adsorbate einen Einfluß auf die ISC-Rate haben. Aromatische Moleküle wie z.B. Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren zeigen auf ThO_2 je nach Lage der höheren Triplettniveaus starke Unterschiede in der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlebensdauer und ISC-Raten (47, 107). Es wurde angenommen, daß t-St und DPH ein ähnliches Verhalten auf ThO_2 zeigen, da auch DPH eine ISC-Quantenausbeute von ca. 2% in verschiedenen Lösungsmitteln aufweist.

1. t-Stilben auf ThO_2

Alle Messungen von t-St auf ThO_2 wurden bei tiefer Temperatur (ca. 50K) durchgeführt, da sonst thermische Löschung die Lumineszenzintensität sehr stark reduziert.
In Abb. 35 ist ein Emissionsspektrum des t-St Adsorbatkomplexes auf ThO_2 für eine Anregung bei $31100cm^{-1}$ dargestellt. Die Fluoreszenzbanden von t-St sind als kleine Banden an der kurzwelligen Seite des Spektrums zu erkennen. Sie liegen ähnlich wie auf Al_2O_3 bei $29000cm^{-1}$ und $27600cm^{-1}$. Die kleine Bande bei $17150cm^{-1}$ wird der Triplett-Emission zugeschrieben. Die Lage des ersten angeregten Triplett-Zustandes von t-St wird in Lösung bei 49 kcal/Mol ($17140cm^{-1}$) angegeben (108).
Die Hauptemissionsbande ist auf eine Verunreinigung des

ThO_2-Pulvers zurückzuführen. Sie tritt unabhängig vom Adsorbat auf (47). Im Fall der t-St Adsorption überwiegt diese Emission im Vergleich zum Molekül stark.
Eine Bestrahlung bei 31100cm^{-1} führt zu einem Verschwinden der obengenannten Banden (Abb. 35), während sich die ThO_2 zugeschriebene Bande bei 24000cm^{-1} nicht ändert. Das gleichzeitige Verschwinden der Emission bei 17150cm^{-1} mit der S_1-Emission ist ein weiterer Hinweis auf die molekulare Triplett-Natur dieses Übergangs.
Auf Grund der starken Eigenlumineszenz des Adsorbens wurde das eigentliche Ziel der Adsorption auf ThO_2, die Untersuchung der Beteiligung höher angeregter Triplett-Zustände am photochemischen Reaktionsprozess (97,106), nicht erreicht.

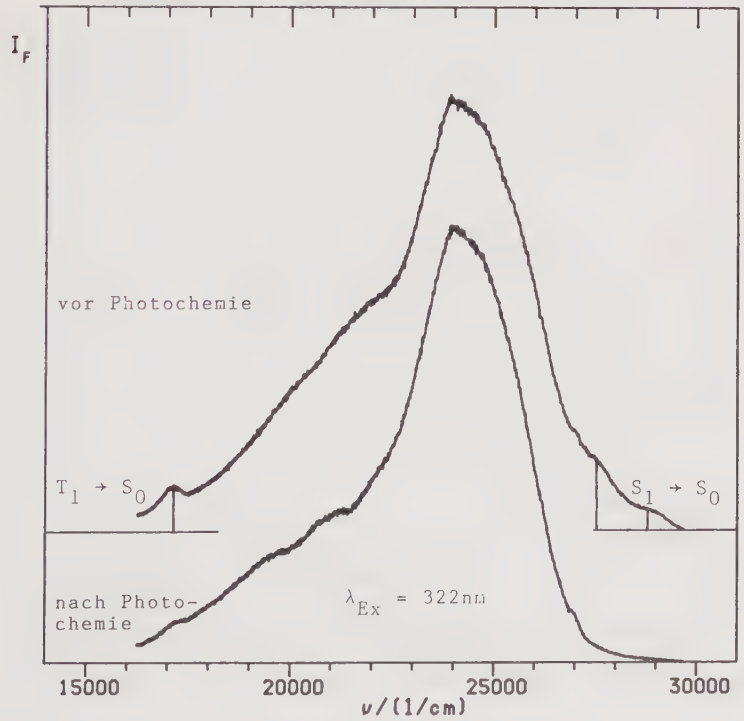


Abb. 35 Lumineszenzspektren von t-St auf ThO_2, vor und nach der photochemischen Reaktion

2. DPH auf ThO_2

Der Adsorbatkomplex von DPH auf ThO_2 dominiert bei tiefer Temperatur (ca. 50K) die Eigenlumineszenz des ThO_2. Das Anregungsspektrum ist sehr stark ($1100cm^{-1}$), das Emissionsspektrum nur wenig (ca. $300cm^{-1}$) gegenüber dem HV-Adsorbatkomplex auf Al_2O_3 verschoben (Abb. 36).
Der Lumineszenzdecay von DPH auf ThO_2 ist nur mit einer Summe von drei Exponentialfunktionen anzupassen. Interessant ist ein intensiver Anteil mit einer sehr kurzen Abklingzeit, der auf die starke Rotverschiebung und die damit verbundene Kopplung des 2^1A_g mit dem 1^1B_u-Zustand zurückzuführen ist (siehe Kap. IV.2.2.).
Auch hier ist eine weitere Auswertung durch die ThO_2-Eigenlumineszenz nicht möglich.

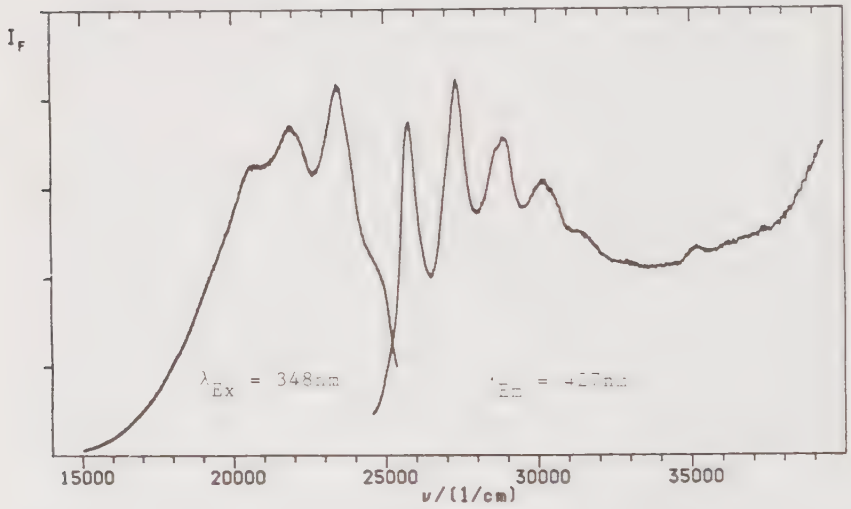


Abb. 36 Anregungs- und Fluoreszenzspektrum von DPH, adsorbiert auf ThO_2 gemessen bei 50K

X. Zusammenfassung

Am Beispiel der phenylsubstituierten Ethene und Polyene lassen sich verschiedene Einflüsse der Adsorption auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften zeigen.
Besonders sensitiv auf die Polarisierbarkeit des jeweiligen Adsorbens (Al_2O_3, SiO_2) mit oder ohne Lösungsmittel reagiert DPH. Dies ist auf die starke bathochrome Verschiebung des zweiten angeregten Elektronenzustandes (Übergang mit hoher Oszillatorenstärke) mit zunehmender Polarisierbarkeit zurückzuführen. Die dadurch bewirkte Kopplung der beiden ersten Anregungszustände des π-Elektronensystems zeigt sich in einer starken Verkürzung der Fluoreszenzabklingzeit.

Die Einschränkung der innermolekularen Beweglichkeit auf Metalloxidoberflächen wird am Adsorbatkomplex von t-St deutlich. Die Fluoreszenzabklingzeit verlängert sich von 80-120ps in Lösung auf ca. 1ns im physisorbierten Zustand. Gleichzeitig wird die photochemische Quantenausbeute von ca. 50% auf 5% reduziert.
Bei der photochemischen Reaktion des Adsorbatkomplexes der phenylsubstituierten Ethene (1,2- Di-, Tri- und Tetraphenylethen) entstehen jeweils als Folgereaktion fluoreszierende Photoprodukte. Diese haben unabhängig vom Edukt eine ähnliche Lage der Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren. Die Fluoreszenzlebensdauer ist in allen drei Fällen größer 40ns. Die Produkte werden als die jeweiligen 4a,b-Dihydrophenanthrenderivate interpretiert, deren π-Elektronensystem Ähnlichkeit mit einem überbrückten Dodecahexaen hat.

Durch Transientenspektroskopie läßt sich die Bildung von Kationradikalen des Adsorbatkomplexes auf Al_2O_3 für die Diphenylpolyene (t-St, DPB, DPH) nachweisen. Durch die geringe laterale Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle und die dadurch verzögerte Rekombinationswahrscheinlichkeit ergeben sich Abklingzeiten für die Radikale, die im ms-Bereich liegen.

Bei Adsorption auf ThO_2 kann für t-St die Triplett-Emission nachgewiesen werden.

XI. Literaturverzeichnis

(1) Granville, M.F., Kohler,B.E., Bannon Snow, J.B., J.Phys.Chem. 75 (1981) 3765

(2) Gavin, R.M., Weisman, Jr. und Ch., McVey, J.K., Rice, S.A., J.Chem.Phys. 68 (1978) 522

(3) Leopold, D.G., Pendley, R.D., Roebber, J.L. Hemley, R.J., Vaida, V., J.Chem.Phys. 81 (1984) 4218

(4) Leopold, D.G., Vaida, V., Granville, M.F., J.Chem.Phys., 81 (1984) 4210

(5) Bock, W.C., George, P., Trachtman, M., Theochem. 109 (1984) 1

(6) Goldbeck, R.A., Switkes, E., J.Phys.Chem. 89 (1985) 2585

(7) Hudson, B.S., Kohler, B.E., Schulten, K. in "Excited States", Herausg. Lim, E.C., Vol. 6, Acad Press, New York (1982) 1

(8) Bennet, J.A., Birge, R.R., J.Chem.Phys. 73 (1980) 4234

(9) Goldbeck, R.A., Twarowski, A.J., Russel, E.L., Rice, J.K., Birge, R.R., Switkes, E., Kliger, D.S., J.Chem.Phys. 77 (1982) 3319

(10) Holtom, G.R., McClaim, W.M., Chem.Phys.Lett. 44 (1976) 436

(11) Birch, D.J.S., Birks, J.B., Chem.Phys.Lett. 38 (1976) 432

(12) Birks, J.B., Chem.Phys.Lett. 38 (1976) 437

(13) Orlandi, G., Siebrand, W., Chem.Phys.Lett. 30 (1975) 352

(14) Lewis, G.N., Magel, T.T., Lipkin,D., J.Am.Chem.Soc. 62 (1940) 2973

(15) Förster, T., Z.Elektrochem. 56 (1952) 716

(16) Dyck, H., McClure, D.S., J.Chem.Phys. 36 (1962) 2326

(17) Saltiel, J., Megarity, E.D., Kneipp, K.G., J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 2386

(18) Saltiel, J., D'Agostiono, J., Megarity, E.D., Metts, L., Neuberger, K.R., Wrighton, M., ZaFiriou, O.C., Org.Photochem. 3 (1973) 1

(19) Brown, P.E., Whitten, D.G., J.Phys.Chem. 89 (1985) 1217

(20) Good, P.R., Wild, U.P., Haas, E., Fischer, E., Resewitz, E.-P., Lippert, E., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 86 (1982) 126

(21) Sumitani, M., Nakashima, N., Yoshihara, K., Nakagura, S., Chem.Phys.Lett. 51 (1977) 183

(22) Sharafy, S., Muszkat, K.A., J.Am.Chem.Soc. 93 (1971) 4119

(23) Malkin, S., Fischer, E., J.Phys.Chem., 68 (1964) 1153

(24) Syage, J.A., Lambert, W.R., Felker, P.M., Zewail, A.H., Hochstrasser, R.M., Chem.Phys.Lett. 88 (1982) 266

(25) Syage, J.A., Felker, P.M., Zewail, A.H., J.Chem.Phys. 81 (1984) 4685

(26) Troe, J., Chem.Phys.Lett. 114 (1985) 241

(27) Majors, T.J., Even, U., Jortner, J., J.Phys.Chem. 81 (1984) 2330

(28) Amirav, A., Jortner, J., Chem.Phys.Lett. 95 (1983) 295

(29) Maneke, G., Schroeder, J., Troe, J., Voß, F., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 89 (1985) 896

(30) Sumitani, M., Yoshihara, K., J.Chem.Phys. 76 (1982) 738

(31) Gustafson, T.C., Roberts, D.M., Chernoff, D.A., J.Chem.Phys. 81 (1984) 3438

(32) Hochstrasser, R.M., Pure & Appl. Chem. 52 (1980) 2683

(33) Hohlneicher, G., Dick, B., J.Photochem. 27 (1984) 215

(34) Orlandi, G., Palmieri, P., Poggi, G., J.Am.Chem.Soc. 101 (1979) 3492

(35) Olbrich, G., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 86 (1982) 209

(36) Goes, R., Dissertation (1985) Universität Tübingen

(37) Gauglitz, G., Goes, R., Klink, T., Krabichler, G., Oelkrug, D., Fresenius Z.Anal.Chem. 311 (1982) 443

(38) Gauglitz, G., Goes, R., Stooß, W., Raue, R., Z.Naturf. 40a (1985) 317

(39) Gauglitz, G., Goes, R., Schmid, W., J.Photochem. z. Veröffentlichung eingereicht

(40) Bär, R., Gauglitz, G., Benz, R., Polster, J., Spang, P., Dürr, H., Z.Naturf. 39a (1984) 662

(41) Gauglitz, G., Goes, R., Stooß, W., Fresenius Z.Anal.Chem. 320 (1985) 669

(42) Gauglitz, G., Z.phys.Chem. N.F. 88 (1974) 193

(43) Mauser, H., "Formale Kinetik", Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf (1974)

(44) Gauglitz, G., Z.phys.Chem. N.F. 113 (1978) 217

(45) Kubelka, P., Munk, F., Z.tech.Phys. 12 (1931) 593

(46) Honnen, W., Füllemann, R., Krabichler, G., Oelkrug, D., zur Veröffentlichung eingereicht

(47) Honnen, W., geplante Dissertation, Universität Tübingen

(48) Füllemann, R., geplante Dissertation, Universität Tübingen

(49) Wendlandt, W.Wm., Hecht, H.G., "Reflectance Spectroscopy", J. Wiley, New York (1966)

(50) Keßler, R.W., Krabichler, G., Uhl, S., Oelkrug, D., Hagan, W.P., Hyslop, J., Wilkinson, F., Optica Acta 30 (1983) 1099

(51) Oelkrug, D., Kortüm, G., Z.phys.Chem. N.F. 58 (1968) 181

(52) Radjaipour, M., Dissertation (1973) Universität Tübingen

(53) Oelkrug, D., Radjaipour, M., Erbse, H., Z.phys.Chem. N.F. 88 (1974) 23

(54) Keßler, R.W., Dissertation (1980) Universität Tübingen

(55) Oelkrug, D., Erbse, H., Plauschinat, M., Z.phys.Chem. N.F. 96 (1975) 283

(56) Erbse, H., Dissertation (1974) Universität Tübingen

(57) Plauschinat, M., Dissertation (1979) Universität Tübingen

(58) Chiabudini, W., Dissertation (1982) Universität Tübingen

(59) Oelkrug, D., Radjaipour, M., Z.phys.Chem. N.F. 123 (1980) 163

(60) Krabichler, G., Diplomarbeit (1979) Universität Tübingen

(61) Lippert, E., Nägele, W., Seibold-Blankenstein, I., Staiger, V., Voss, W., Z.analyt.Chem. 170 (1959) 1

(62) Melhuish, W.H., in "Accuracy in Spectrophotometry and Luminescence Measurements", NBS Spec.Publ. 378 (1973) 137

(63) Knight, A.E.W., Selinger, B.K., Austr.J.Chem. 26 (1973) 1

(64) Uhl, S., geplante Dissertation, Universität Tübingen

(65) Keßler, R.W., Wilkinson, F., J.Chem.Soc.Farad.Trans. I 77 (1981) 309

(66) Wilkinson, F., Willsher, C.J., Chem.Phys.Lett. 104 (1984) 272

(67) Willsher, C.J., J.Photochem. 28 (1985) 229

(68) Honnen, W., Oelkrug, D., Willsher, C., Wilkinson, F., zur Veröffentlichung eingereicht

(69) O'Connor, D.V., Ware, W.R., Andre, J.C., J.Phys.Chem. 83 (1979) 1333

(70) Krabichler, G., Diplomarbeit (1981) Universität Tübingen

(71) Demas, J.N., "Excited State Lifetime Measurements", Academic Press, New York (1983)

(72) Rempfer, K., geplante Dissertation, Universität Tübingen

(73) Beck, G., Thomas, J.K., Chem.Phys.Lett. 94 (1983) 162

(74) James, D.R., Liu, Y.-S., DeMayo, P., Ware, W.R., Chem.Phys.Lett. 120 (1985) 460

(75) Grinvald, A., Steinberg, I.Z., Anal.Biochem. 59 (1974) 583

(76) Love, L.J.C., Shaver, L.A., Anal.Chem. 52 (1980) 154

(77) O'Connor, D.V., Roberts, A.J., Lampert, R.A., Meech, S.R., Chewster, L.A., Phillips, D., Anal.Chem. 55 (1983) 68

(78) Bevington, P.R., "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York (1969)

(79) O'Connor, D.V., Phillips, D., "Time-correlated Single Photon Counting", Academic Press, New York (1984)

(80) Rumbles, G., Phillips, D., in "Deconvolution and Reconvolution of Analytical Signals - Application to Fluorescence Spectroscopy", Tagungsbericht, Nancy (1982)

(81) Durbin, J., Watson, G.S., Biometrika 37 (1950) 409

(82) Durbin, J., Watson, G.S., Biometrika 38 (1951) 159

(83) Birks, J.B., Tripatki, G.N.R., Lumb, M.D., Chem.Phys. 33 (1978) 185

(84) Alford, P.C., Palmer, T.F., J.Chem.Soc.Farad.Trans. II 79 (1983) 433

(85) Charlton, J.L., Saltiel, J., J.Phys.Chem. 68 (1964) 1153

(86) Görner, H., Schulte-Frohlinde, D., J.Phys.Chem. 83 (1979) 3107

(87) Moesta, H., Faraday Discuss.Chem.Soc. 58 (1974) 244

(88) Hecht, H.G., Jensen, J.L., J.Photochem. 9 (1978) 33

(89) Snyder, Arvidson, E., Foote, C., Harrigan, L., Christensen, R.L., J.Am.Chem.Soc. 107 (1985) 4117

(90) Muszkat, K.A., Fischer, E., J.Chem.Soc. (B) (1967) 662

(91) Schmid, W., Diplomarbeit (1983) Universität Tübingen

(92) Honnen, W., Krabichler, G., Uhl, S., Oelkrug, D., J.Phys.Chem. 87 (1983) 4872

(93) Görner, H., J.Photochem. 19 (1982) 343

(94) Heinrich, G., Holzer, G., Blume, H., Schulte-Frohlinde, D., Z.Naturforsch. 25b (1970) 496

(95) Bensasson, R., Land, E.J., Lafferty, J., Sinclair, R.S., Truscott, T.G., Chem.Phys.Lett. 41 (1976) 333

(96) Görner, H., Schulte-Frohlinde, D., J.Phys.Chem. 85 (1981) 1835

(97) Görner, H., Schulte-Frohlinde, D., J.Phys.Chem. 83 (1979) 3107

(98) Goodman, J.L., Peters, K.S.,
J.Am.Chem.Soc. 107 (1985) 1441

(99) Hub, W., Schneider, S., Dörr, F., Oxman, J.D., Lewis,
F.D., J.Am.Chem.Soc. 106 (1984)) 708

(100) Yip, K.L., Lipari, N.O., Duke, C.B., Hudson, B.S.,
Diamond, J., J.Phys.Chem. 64 (1976) 4020

(101) Sarafy, S., Muszkat, K.A.,
J.Am.Chem.Soc. 93 (1971) 4119

(102) Green, B.I., Chem.Phys.Lett. 79 (1981) 51

(103) Barbara, P.F., Rand, S.D., Rentzepis, P.M.,
J.Am.Chem.Soc. 103 (1981) 2156

(104) Green, B.I., Scott, T.W.,
Chem.Phys.Lett. 106 (1984) 399

(105) Gustav, K., Bölke, M., Z.Chem. 12 (1983) 447

(106) Görner, H., Schulte-Frohlinde, D.,
J.Am.Chem.Soc. 101 (1979) 4388

(107) Plauschinat, M., Honnen, W., Krabichler, G., Uhl, S.,
Oelkrug, D., J.Molec.Struct. 115 (1984) 351

(108) Saltiel, J., Charlton, J.L., in "Rearrangement on
Ground and Excited States", Herausg. P. DeMayo,
Academic Press, New York 3 (1980) 25

Lebenslauf

Geburtstag - 15. Januar 1952

Geburtsort - Büderich / Kreis Grevenbroich

Eltern - Franz Krabichler und dessen Ehefrau Edith, geb. Post

Familienstand - verheiratet seit 22.9.1975 mit Ehefrau Ruth, geb. Müller (Beruf: Studienrätin), 2 Kinder (Tochter Michaela 10 Jahre, Sohn Johannes 9 Jahre alt)

Ausbildung:

Grundschule - April 1958 bis April 1962
St. Franziskus Volksschule in Düsseldorf-Mörsenbroich

Gymnasium - April 1962 bis Juli 1965
Staatl. Görres-Gymnasium in Düsseldorf

- Juli 1965 bis Juli 1972 (Abitur)
Ignaz-Günther-Gymnasium in Rosenheim

Studium - Beginn im Wintersemester 1972 in Tübingen mit den Fächern Biologie und Physik
Hauptdiplomprüfung (Biologie): Frühjahr 1978
Hauptdiplomprüfung (Physik): Sommer 1978 1.Teil
Sommer 1981 2.Teil

September 1978: Beginn mit beiden Diplomarbeiten

Themen:
Physik: Fluoreszenzspektroskopie und Fluoreszenzdepolarisation von Diphenylhexatrien in künstlichen Lipiddoppelschichten (im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität unter Anleitung von Prof. Dr. D. Oelkrug)
Biologie: Fluoreszenzmessungen an künstlichen Membranen und der Ciliarmembran von Paramecium tetraurelia (im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität unter Anleitung von Prof. Dr. J.E. Schultz)

Dissertation - September 1981 - Dezember 1985 über

"Photophysik und Photochemie adsorbierter Moleküle am Beispiel phenylsubstituierter Ethene und Polyene auf Metalloxidoberflächen"

unter Anleitung von Prof. Dr. D. Oelkrug im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren:

M. Baumann, F.-W. Bentrup, D. Buhnke, G. Dähn, K. Dietz, R. Ebert, W. Ernst, G. Gauglitz, K.-H. Gaukler, F. Gönnenwein, D. Gradmann, K.G. Grell, A. Hager, W. Harder, U. Henning, E. Jacobson, P. Kramer, H. Krüger, E. Kulzer, F. Lenz, H.G. Machemer, G. Mack, D. Mertens, G.F. Meyer, G. Mitter, F.-P. Möhres, G. Möllenstedt, E. Müller, F. Oberwinkler, D. Oelkrug, P. Overath, E. Pfaff, W. Pfeiffer, E. Pracht, W. Rähle, H. Remmer, A. Riekers, W. Rüdorff, R. Schief, G. Schubring, J.E. Schultz, B. Schwemmle, M. Siess, H. Sohr, H. Suhr, R. Speidel, H. Stumpf, D. Varju, G. Weitzel, F. Wilkinson, S. Winkler, A. Wörz, V. Zarybnicki

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321